



INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÍTRIO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA DE
NÍQUEL 718 (UNS N07718)

Clarissa Hadad de Melo

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Leonardo Sales Araújo

Rio de Janeiro
Setembro de 2016

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÍTRIO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA
LIGA DE NÍQUEL 718 (UNS N07718)

Clarissa Hadad de Melo

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc.

Profa. Ana Isabel de Carvalho Santana, D.Sc.

Profa. Rafaella Martins Ribeiro, D.Sc.

Eng. Alexandre Bellegard Farina, D.Sc.

Prof. Jorge Carlos Ferreira Jorge, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
SETEMBRO DE 2016

Melo, Clarissa Hadad de

Influência da Adição de Ítrio na Resistência à Corrosão da Liga de Níquel 718 (UNS N07718)/ Clarissa Hadad de Melo.

– Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

VIII, 90 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Leonardo Sales Araújo

Dissertação (Mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 87-90

1. Liga 718 2. Resistência à Corrosão 3. Tratamentos Térmicos 4. Ítrio. I. Araújo, Leonardo Sales. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

AGRADECIMENTOS

À Deus por me guiar e proteger em todos os momentos.

Aos meus pais, Fernando e Glória, por toda dedicação e motivação. Por não terem medido esforços para que eu chegasse até esta etapa da minha vida.

A minha irmã Fernanda e seu esposo Nelson Assis pelo apoio incondicional, fundamental para amadurecer como pessoa e alcançar meus objetivos.

Ao meu orientador Leonardo Sales Araújo, que me acompanhou no mestrado, com a maior competência e boa vontade contribuindo para minha formação acadêmica e profissional.

A professora Ana Isabel, pela colaboração para realização dos ensaios eletroquímicos, sugestões e motivações, essenciais para a realização deste trabalho. E as alunas de iniciação científica, Franciele e Gabriele, pelo apoio durante os ensaios.

Aos técnicos do PEMM, em especial ao Oswaldo, Nelson, Laércio, João, Marcos e Robson, pelo apoio durante o processamento, preparação das amostras.

Ao Núcleo de Microscopia Eletrônica da COPPE/UFRJ pela realização da caracterização microestrutural.

À Villares Metals S.A., representada pelo Engenheiro Alexandre Farina, pela pronta contribuição no desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES, pelo suporte financeiro.

As amigas, Melânea, Rosa, Elisa e Mariana pelo apoio.

Aos amigos da PROPMEC, em especial a Sônia por sempre estar pronta a ajudar a todos sem medir esforços.

Aos amigos e familiares que contribuíram de alguma forma para meu crescimento pessoal e profissional.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÍTRIO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA
LIGA DE NÍQUEL 718 (UNS N07718)

Clarissa Hadad de Melo

Setembro/2016

Orientador: Leonardo Sales Araújo

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O presente estudo investigou a influência da adição de ítrio na resistência à corrosão da liga de níquel 718 (UNS N07718) após tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento a fim de simular o comportamento de corrosão para indústria de óleo e gás. O material foi fundido e processado termomecanicamente seguido de tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento. Foram obtidas as seguintes amostras: como referência (liga 718) e 0,01%, 0,1% e 1% ítrio em peso. Para todas as condições, foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica e cronoamperometria. A caracterização microestrutural foi realizada após os tratamentos térmicos e após os ensaios eletroquímicos por microscopia eletrônica de varredura. Foram realizadas medidas de tamanho de grão e ensaio de dureza. Os ensaios de polarização e testes de cronoamperometria, em meio aerado de 3,5% NaCl a temperatura ambiente, mostraram que a adição de 0,01% de ítrio em peso foi mais benéfica para resistência à corrosão na condição solubilizada, indicando que há uma concentração ótima de ítrio para resistência à corrosão. Para a condição envelhecida, houve ligeira redução na resistência à corrosão indicando que apesar da formação de filme passivo, a precipitação de segundas fases foi preponderante no processo. As análises microestruturais mostraram que o ítrio foi de fato efetivo na fragmentação dos carbetos e a suscetibilidade a corrosão por pites está possivelmente relacionada com esta fragmentação permitindo a nucleação dos pites de forma mais distribuída.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

THE INFLUENCE OF YTTRIUM ADDITION IN THE CORROSION
RESISTANCE ON NICKEL-BASED ALLOY 718 (UNS N07718)

Clarissa Hadad de Melo

September/2016

Advisor: Leonardo Sales Araújo

Department: Metallurgical and Material Engineering

This study investigated the influence of yttrium addition in the corrosion resistance of Nickel-Based alloy 718 (UNS N07718) after solution and aging treatments with the objective to simulate corrosion behavior for the oil and gas industry. Samples were melted and it were obtained ingots with three different yttrium contents: 0,01%, 0,1% and 1% in weight, thus a reference (alloy 718) with no yttrium addition. Microstructural characterization was performed after heat treatments and after electrochemical tests by scanning electron microscopy. Grain size measurements were performed, as well as hardness tests. For all samples in the solution and aged conditions potentiodynamic polarization and chronoamperometric tests were conducted in a 3,5% wt NaCl aqueous solution at room temperature. Electrochemical tests showed that the 0,01% yttrium addition by weight was beneficial for corrosion resistance in the solution annealed condition, indicating that there is a optimum yttrium concentration for corrosion resistance. For aging condition, there was a slight decrease in corrosion resistance indicating that, despite the passive film formation, the precipitation of second phases was dominant in the corrosion process. The microstructural analysis showed that the yttrium addition was effective, regarding the carbide fragmentation and the susceptibility to pitting corrosion is probably by this fragmentation, helping the randomization of the pits.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. LIGAS DE NÍQUEL	4
2.1.1. LIGA DE NÍQUEL 718.....	6
2.1.2. ADIÇÃO DE ÍTRIO EM LIGAS DE NÍQUEL E LIGAS AUSTENÍTICAS.....	14
2.2. CORROSÃO	30
2.2.1. CONCEITOS GERAIS.....	30
2.2.2. MECANISMOS DE CORROSÃO.....	32
2.2.3. EFEITO DO MEIO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO.....	34
2.2.4. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	36
2.2.4.1. ENSAIO DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.....	36
2.2.4.2. ENSAIO DE CRONOAMPEROMETRIA.....	39
2.2.5. CORROSÃO NAS LIGAS DE NÍQUEL.....	41
2.2.6. MECANISMOS DE CORROSÃO NA LIGA 718.....	42
2.2.6.1. CORROSÃO POR PITES.....	43
2.2.6.2. CORROSÃO SOB TENSÃO.....	46
2.2.7. EFEITOS DOS ELEMENTOS DE LIGA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS DE NÍQUEL.....	47
2.2.8. EFEITO DE FASES PRESENTES NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO NAS LIGAS DE NÍQUEL.....	47
3. MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1. MATERIAIS.....	53
3.2. MÉTODOS.....	54
3.2.1. FUSÃO DAS LIGAS.....	54
3.2.1.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	54
3.2.1.2. FUSÃO.....	55
3.2.2. TRATAMENTO DE HOMOGENEIZAÇÃO.....	56
3.2.3. TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	56
3.2.4. PROCESSAMENTO MECÂNICO.....	57
3.2.5. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	58
3.2.6. MEDIDAS DE TAMANHO DE GRÃO.....	58
3.2.7. ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS.....	59
3.2.8. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	59
3.2.8.1. ENSAIO DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.....	59

3.2.8.2. CRONOAMPEROMETRIA (CORRENTE X TEMPO).....	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1. ANÁLISE QUÍMICA	61
4.2. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	63
4.2.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	63
4.3. MEDIDAS DE MICRODUREZA VICKERS E TAMANHO DE GRÃO	73
4.4. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	76
4.4.1. ENSAIO DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.....	76
4.4.2. ENSAIOS DE CRONOAMPEROMETRIA	78
5. CONCLUSÕES	85
6. TRABALHOS FUTUROS	86
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

1. INTRODUÇÃO

As ligas de níquel encontram aplicações variadas em altas temperaturas, como em motores de foguetes e veículos espaciais em geral, reatores nucleares, turbinas de jatos, submarinos, usinas termoelétricas, equipamento petroquímico, etc. Deste modo, o conhecimento de como se comportam os materiais que são submetidos a essas condições, bem como entender o efeito dos elementos de liga adicionados à liga 718 e sua influência na resistência à corrosão é indispensável para um bom funcionamento e segurança de projeto, podendo assim, prevenir falhas catastróficas (GEDDES; LEON; HUANG, 2010, REED, 2006).

A liga 718 (UNS N07718) é uma das mais importantes ligas de níquel, dada sua ampla utilização, como por exemplo, um difusor soldado de um motor de avião desde que foi patenteada em 1963 (EISELSTEIN, 1962). Por isso, é utilizada com muita frequência em projetos que requerem um material com elevada resistência mecânica, boa resistência à fluência, boa resistência à corrosão e capacidade de operar continuamente em ambientes hostis, em temperaturas de até 650°C, além de possuir boa resistência e ductilidade em baixas temperaturas (KUO *et al.*, 2009).

Na indústria de óleo e gás o fenômeno da corrosão torna-se relevante devido à necessidade de explorar poços localizados em águas profundas ou ultra profundas. Deve-se ressaltar que a maioria das aplicações da liga 718 nesta área se deve à combinação única de resistência mecânica e resistência à corrosão a temperatura ambiente. Assim, componentes que requerem esta combinação como ferramentas de perfuração e equipamentos de completação são cada vez mais comuns de serem encontrados (EISELSTEIN; HOSIER, 1971, MCCOY; HEREFORD; PUCKETT, 2002).

Equipamentos de completação de poços de petróleo estão inseridos em diferentes meios, que apresentam uma combinação de altas temperaturas/ altas pressões/ elementos nocivos, e forma condições desfavoráveis em diversos níveis de agressividade. A presença de íons de cloreto, H₂S, CO₂ aliada a combinações específicas de pH e temperatura podem levar à falhas mecânicas associadas à corrosão sob tensão, fragilização por hidrogênio e corrosão por pites (DEBARBADILLO; MANNAN, 2012). Estas falhas podem estar associadas aos tratamentos térmicos

aplicados na liga, os quais podem gerar fases deletérias à corrosão (MCCOY; HEREFORD; PUCKETT, 2002).

O mecanismo de corrosão mais comum encontrado no ambiente marinho é a corrosão por pites. Este tipo de corrosão é um dos mais difíceis de se controlar e por isso requer monitoramento. Dessa forma, se faz necessário, cada vez mais, estudar alternativas para diminuir o custo de manutenção em ambientes tão severos (DEBARBADILLO; MANNAN, 2012).

No entanto, o alto desempenho das ligas de níquel pode estar associado aos mecanismos de endurecimento, como por exemplo, pela precipitação de fases intermetálicas ou solução sólida. A solubilização de variados elementos na matriz austenítica, tais como: Cr, Mo, Co e Fe conferem diferentes propriedades a estas ligas. O molibdênio, por exemplo, promove endurecimento por solução sólida, além de fornecer resistência à corrosão, impede a difusão dos átomos de oxigênio maximizando a resistência à fluência (TANCRET *et al.*, 2003, REED, 2006).

Após tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento, as fases presentes podem ser deletérias ou benéficas para resistência à corrosão. A presença de carbeto do tipo (Nb,Ti)C, após solubilização, por exemplo, apresenta menor resistência ao pite se os mesmos encontram-se alinhados no sentido de laminação do material, sendo os pites nucleados a partir de carbeto. Nota-se que a presença das fases γ'' e δ , em amostras envelhecidas, favorecem a resistência à corrosão, devido à formação de um filme de passivação, o qual protege a superfície da liga 718 (VALLE, 2014).

Elementos de terras raras também são usados em pequenas quantidades (níveis ppm) como auxiliares no refino em ligas de níquel e podem resultar em melhorias substanciais nas propriedades estudadas de acordo com WANG *et al.* (2008), ZHOU *et al.* (2007) e LI *et al.* (2014). O ítrio adicionado em diferentes teores em peso em ligas de níquel como fundida, apresentam efeito endurecedor até uma concentração ótima para as propriedades estudadas. O ganho de propriedade está associado principalmente pelo ítrio apresentar-se em solução sólida devido à alta solubilidade deste elemento no níquel. No entanto, pode haver a redução dessas propriedades com o aumento da concentração de ítrio porque a fase $Ni_{17}Y_2$ consome a maior parte do ítrio em solução sólida. Estudos em aços inoxidáveis do tipo HP-modificado com adição de ítrio

mostram que ele tende a refinar e redistribuir os carbeto, fornecendo carbeto tipo (Nb, Ti)C e carbeto de cromo para locais de nucleação heterogêneas, indicando que o ítrio tem uma influência notável sobre a força motriz do crescimento de carbeto (NUNES, 2005; NORONHA, 2006).

Devido à utilização da liga 718 em meios hostis, pesquisas vêm sendo realizadas no sentido de diminuir o custo gerado pelas perdas de material devido a processos de corrosão nas aplicações citadas. E, a partir da premissa apresentada de que o ítrio, assim como o nióbio, atuam como fragmentador de carbeto em aços HP austeníticos, optou-se por realizar um estudo exploratório a fim de verificar a influência do ítrio como elemento de liga na resistência à corrosão da liga 718 após tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento. Os ensaios eletroquímicos foram realizados na presença de 3,5% de NaCl, em meio aerado e a temperatura ambiente. As condições escolhidas tiveram objetivo de simular o meio da indústria de óleo e gás.

No presente trabalho, foram fundidos lingotes com aproximadamente 100g da liga 718 pura, como referência, e com adição de diferentes teores de ítrio em peso no forno de fusão a arco sob atmosfera de argônio. As amostras sofreram processamento mecânico e tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento, com base na norma de petróleo e gás (API 6A 718).

As amostras para os diferentes teores de ítrio foram submetidas à ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica e cronoamperometria. A superfície das amostras após os ensaios eletroquímicos foi analisada através da microscopia eletrônica de varredura com o objetivo de verificar a intensidade dos pites na presença de cloreto. Resultados mostraram que a adição de ítrio foi benéfica para resistência à corrosão na condição solubilizada, em especial para adição de 0,01% de ítrio em peso, indicando que há uma concentração ótima de ítrio para resistência à corrosão. Para a condição envelhecida, houve ligeira redução na resistência à corrosão indicando que a precipitação de segundas fases foi preponderante no processo. O ítrio foi de fato efetivo na fragmentação dos carbeto e a suscetibilidade a corrosão por pites está provavelmente relacionada com esta fragmentação permitindo a nucleação dos pites de forma aleatória.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. LIGAS DE NÍQUEL

As ligas de níquel possuem uma estrutura complexa, em geral, devido à grande variedade de elementos de liga adicionados. Nas ligas, podem conter até doze elementos de liga, contudo os mais comumente encontrados são: alumínio, titânio, cromo, ferro, cobalto, molibdênio, tungstênio, nióbio, tântalo, zircônio, háfnio, ítrio, carbono e boro (REED, 2006). Podem se dividir em ligas trabalhadas e fundidas. As ligas trabalhadas são usadas na forma de chapas e barras endurecidas por solução sólida ou por precipitação para a fabricação de variados componentes, os quais são aplicados na indústria aeroespacial, nuclear e petroquímica. As ligas endurecíveis por precipitação formam segundas fases maximizando suas propriedades a temperaturas entre -250°C e 650°C (DONACHIE, 2002).

O elemento de base dessas ligas é o níquel, estabilizador da matriz austenítica CFC (γ), e apresenta grande solubilidade para diversos elementos de liga além de ser responsável pela resistência e ductilidade das ligas de níquel em função da alta energia coersiva. A solubilidade de muitos elementos de liga na matriz austenítica, como mostra a Tabela 2.1, e a capacidade de controle da precipitação de fases intermetálicas, como a fase γ' , que confere alta resistência mecânica. Os elementos como nióbio, molibdênio, tântalo e tungstênio são os que apresentam melhor relação de diferença de tamanho e solubilidade com o níquel, sendo potenciais endurecedores por solução sólida (DONACHIE, 2002, VALLE, 2014, BROOKS, 1982).

Tabela 2.1: Solubilidade a 1000°C de elementos de liga em função da diferença de diâmetro atômico. Os elementos em negrito são efetivos endurecedores por solução sólida no níquel. (Adaptado de VALLE, 2014).

Soluto	$\%(\frac{d_{Ni}-d_{soluto}}{d_{Ni}})$	Solubilidade no Ni a 1000°C, %p	Soluto	$\%(\frac{d_{Ni}-d_{soluto}}{d_{Ni}})$	Solubilidade no Ni a 1000°C, %p
C	+43	0,2	Fe	+0,3	100
Al	-	7	Co	-0,2	100
Si	+6	8	Cu	-3	100
Ti	-17	10	Nb	-15	6
V	-6	20	Mo	-9	34
Cr	-0,3	40	Ta	-15	14
Mn	+10	20	W	-10	38

Entre os outros elementos, o alumínio, por exemplo, além de ser o principal formador da fase endurecedora por solução sólida junto com o níquel γ' Ni₃(Al, Ti), auxilia na formação de uma camada de óxido protetora resistente à oxidação e corrosão. O ítrio, quando usado em pequenas quantidades (níveis ppm), também influenciam na formação dessa camada protetora além de propriedades como fluência e resistência à tração (NUNES, 2005, DONACHIE, 2002, WANG *et al.*, 2008).

As ligas de níquel são conhecidas por possuírem boa tenacidade, ductilidade, boa resistência mecânica tanto em baixa como em alta temperatura, bem como resistência à oxidação e corrosão na maioria dos meios. Sua grande desvantagem está no seu alto custo, e desta forma, seu uso como metal base para ligas é limitado, utilizado somente quando os materiais com baixo custo benefício não fornecem as propriedades necessárias de resistência à corrosão e/ou propriedades em alta temperatura, requeridas para aplicações especiais de engenharia (SMITH, 1993).

A seleção de materiais na indústria de óleo e gás, por exemplo, em águas profundas, combinada com fatores como temperatura, pressão e meios agressivos ainda é um desafio para pesquisa. Em ambiente marinho, os níveis de cloreto e também a presença de gases ácidos como CO₂ e H₂S devem ser considerados. Alguns materiais para ambientes tão severos estão representados na Tabela 2.2 de acordo com a complexidade das características do meio. Observa-se que quanto maior a profundidade do material em serviço e a severidade do meio, maior é a resistência à corrosão

necessária.

Tabela 2.2: Materiais mais comuns utilizados na indústria de óleo e gás em águas profundas. (*Adaptado de Special Metals, 1998*).

Materiais para componentes da indústria de óleo em gás
Aço carbono
Aço inoxidável martensítico
MONEL (Liga K-500)
INCOLOY (Liga 825, 925)
INCONEL (718)
INCONEL (G3 e G50)
INCONEL (725, 725HS)
HASTELOY (Liga C276, 028)



Dentre estas ligas destaca-se a liga 718, desenvolvida na década de 1950 para a utilização num difusor soldado de um motor de avião, em razão da alta resistência à corrosão, boa ductilidade entre 650 e 700°C, resistência ao escoamento, à tração e à ruptura em fluência a elevadas temperaturas até 650°C. Deve-se ressaltar que a adição de elementos de liga tornou esta liga bastante competitiva, sendo possível reduzir o custo de fabricação (GEDDES *et al.*, 2010, MIGLIN, 1996).

2.1.1. LIGA DE NÍQUEL 718

O desenvolvimento da liga 718 por EISELSTEIN (1962), no final da década de 1950, foi um marco na história das ligas de níquel. Esta liga se difere das demais ligas a altas temperaturas, até 650°C, pela substituição de parte de alumínio e titânio por nióbio e a substituição de cobalto e molibdênio por ferro. Isso se deve ao alto teor de nióbio presente nesta liga ter permitido a criação de uma nova fase fortemente endurecedora, a γ'' (Ni_3Nb), em complemento a fase γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$), principal fase endurecedora até então das ligas de níquel. O efeito dessas modificações é a redução da resistência à elevadas temperaturas, mas, ao mesmo tempo, melhoram a soldabilidade, além de possuir boa resistência e ductilidade em temperaturas criogênicas (MIGLIN, 1996, DONACHIE, 2002).

A fim de obter as propriedades desejadas para a liga 718, um grande número de elementos em diferentes combinações é adotado em sua composição. A composição típica da liga 718 e o efeito dos elementos de liga estão relacionados na Tabela 2.3. As fases presentes foram detalhadas adiante.

Tabela 2.3: Composição típica da liga 718 e o efeito dos elementos de liga. (Adaptado de GUEDES, 2010; BROOKS, 1982).

Elemento	% em peso	Efeitos
C	0,08 máx	Formação de carbeto MC e $M_{23}C_6$. Age como desoxidante e dessulfurante, diminui a temperatura de fusão da liga e aumenta a fluidez do metal líquido.
Cr	17 - 21	Formação da camada de óxido resistente a oxidação e corrosão e pode formar carbeto $Cr_{23}C_6$.
Ni	50- 55	Elemento de base para matriz austenítica. Forma fase endurecedora γ'' , promovendo resistência em altas temperaturas.
Mo	2,8 -3,3	Elemento endurecedor por solução sólida, e fornece resistência à corrosão. Pode reduzir a fluência, pois diminui o coeficiente de difusão dos outros elementos na matriz e é formador de carbeto MC e $M_{23}C_6$.
Nb	4,75 - 5,5	Forma fase (γ'') (Ni_3Nb), endurecedora. Combina com o carbono para formar carbeto tipo NbC.
Ti	0,65 - 1,15	Forma fase primária (γ') (Ni_3Ti), endurecedora. Acima de 700°C, a exposição prolongada, causa formação da fase η (Ni_3Ti). Combina com o carbono para formar carbeto tipo TiC.
Al	0,2 - 0,8	Forma fase (γ') $Ni_3(Al, Ti)$ e uma camada protetora de Al_2O_3 , elevando a resistência à oxidação e corrosão.
B	0,006 máx	Elemento refinador, o que beneficia a ductilidade a quente.
Fe	Base (~18)	Forma fase Laves e $((Ni, Cr, Fe)_2(Nb, Mo, Ti))$. Reduz o custo da liga.

A adição de elementos de liga tem por objetivo maximizar as propriedades mecânicas da liga 718. Esta liga pode ser endurecida por solução sólida, pela presença de carbeto nos contornos de grão e por precipitação de fases intermetálicas, relativamente. Adições de molibdênio, por exemplo, são responsáveis pelo endurecimento por solução sólida em alta temperatura nas ligas de níquel, e adições de alumínio e titânio são constituintes formadores da fase γ' . É importante ressaltar também o alto teor de ferro, que resulta na diminuição do custo da liga (REED, 2006, PAULONIS, 2001, BHAVSAR, 2001).

XIE *et al.* (2005) também envolvidos em adições de elementos de liga, tais como o ajuste Al, Ti, Nb e Co, Ta, verificaram que a adição de elementos de liga poderia melhorar a microestrutura e as propriedades mecânicas. Seus resultados mostram que o efeito endurecedor é sensivelmente dependente da fração de γ''/γ' na liga 718.

Assim, conhecer a morfologia, tamanho e quantidade das fases presentes permite obter as propriedades mecânicas desejadas para fabricação de componentes, como, por exemplo, no setor de óleo e gás. Ambientes severos dos poços de petróleo que possuem concentrações significativas de H_2S , CO_2 , cloretos e altas temperaturas que utilizam a liga 718 devido à combinação única de resistência mecânica e à corrosão aquosa a temperatura ambiente (BHAVSAR, 2001, MIGLIN, 1996).

As seguintes fases estão presentes na liga 718: γ matriz austenítica, γ' $Ni_3(Al,Ti,Nb)$, γ'' $Ni_3(Nb,Ta)$, δ , carbeto $MC-(Nb,Ti)C$ (ZHOU *et al.*, 2012, DONACHIE, 2002, XIE *et al.*, 1991, XIE *et al.*, 2005).

A matriz austenítica à base de níquel consiste em elevados teores de ferro e cromo. Possui estrutura cúbica de face centrada (CFC) que permite múltiplos sistemas de deslizamento, o que resulta em boa ductilidade e conformabilidade, com o mínimo de textura. Além de apresentar grande tolerância à adição de elementos de liga em solução sólida e por precipitação (MURATA *et al.*, 1994).

A fase γ' forma-se por meio do tratamento de precipitação (solubilização seguida por envelhecimento) já no estado sólido. Esta fase é intermetálica e ordenada (L12) com estrutura cristalina CFC e apresenta-se como $Ni_3(Al,Ti,Nb)$. A fase γ' é

coerente com a matriz e dependendo do desajuste se precipita com morfologia esférica ou cuboidal.

A fase γ'' apresenta-se como $\text{Ni}_3(\text{Nb,Ta})$ e pode ser observada em ligas ricas em nióbio ou tântalo, sendo a principal fase endurecedora da liga 718. Apresenta morfologia de discos alongados coerentes com a matriz γ e sua estrutura cristalina é tetragonal. A liga 718 normalmente contém cerca de 15% γ'' juntamente com 4% γ' . Outra característica é que γ'' é menos estável do que a fase γ' . Acima de 700°C, os precipitados tornam-se grosseiros e transformam-se na fase δ . As Figuras 2.1a) e b) mostram imagens obtidas via MET ilustrando a morfologia das fases γ' e γ'' dispersas na matriz de uma liga 718 (GUEDES, 2010; VALLE, 2014).

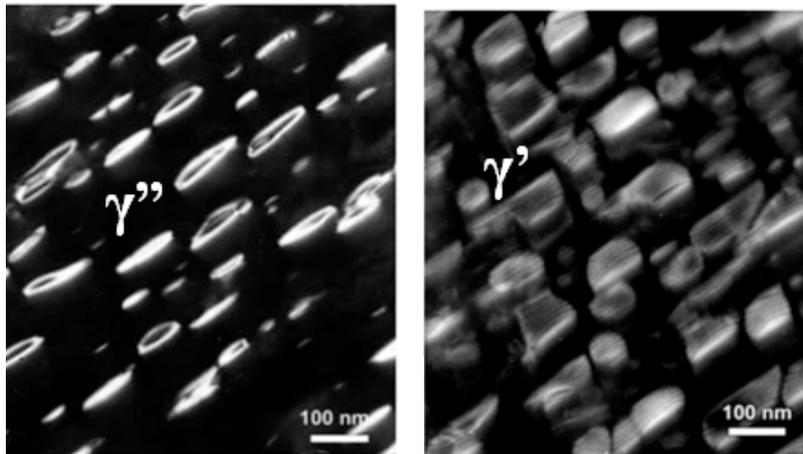


Figura 2.1: Análises por MET da liga 718 solubilizada a 1050°C por 10 minutos após envelhecimento a 800°C por 6 horas: a) imagem em campo escuro, mostrando a fase γ'' (discos alongados); b) imagem em campo escuro, mostrando a fase γ' (morfologia esférica). (Adaptado de VALLE, 2014).

A fase δ desempenha um papel significativo na evolução da microestrutura e propriedades mecânicas da liga 718. Suas características de formação dependem fortemente do tipo de tratamento térmico e das propriedades desejadas (GAO *et al.*, 1997).

- Na solubilização: acima da temperatura solvus (885 °C), γ'' não é mais estável e δ precipita durante o recozimento/ solubilização entre 900 e 1000°C, como precipitados coalescidos e esferoidizados denominados δ_{AT} (alta temperatura). É estável até cerca de 1010°C em peças forjadas e 1120°C em peças fundidas.

- No envelhecimento: Na faixa de 700°C a 885°C a formação δ é acompanhado pelo rápido crescimento de γ'' . Precipita-se durante o envelhecimento em temperaturas em torno de 750°C, sendo caracterizada por agrupamentos contínuos nos contornos de grão e denominada δ_{BT} (baixa temperatura).

Porém, a fase δ pode precipitar em diferentes condições como mostrou ARAÚJO (2012), que estudou o processamento e caracterização da liga 718 para aplicações nucleares. A amostra foi fundida pelo processo (VIM+VAR) onde VIM – *Vacuum Induction Melting* e VAR- *Vacuum Arc Remelting*). Na microestrutura, como fundida, obtida por MEV foi observada a precipitação de fases como carbeto (Nb,Ti)C, fase de Laves, δ , γ' e γ'' de acordo com a Figura 2.2.

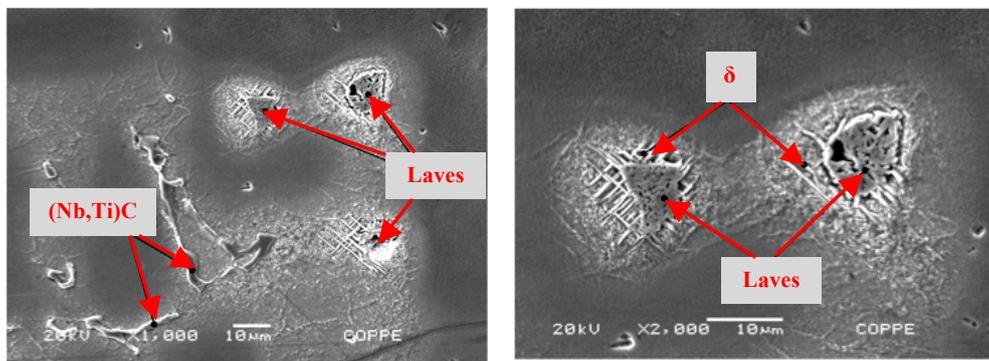


Figura 2.2: Imagem obtida por MEV da liga 718 como fundida. Além da precipitação contínua de (Nb,Ti)C na região interdendrítica (região clara), assim como ilhas de fase de Laves, observa-se a precipitação de ripas de fase δ . (Adaptado de ARAÚJO, 2012).

Em estudos de RADAVICH (2004) e ARAÚJO (2012), a fase δ também pode ser vantajosa ao restringir o crescimento de grão durante tratamentos térmicos de solubilização. Se a temperatura de solubilização, por exemplo, utilizada após a laminação a frio for abaixo da linha solvus da fase δ (~980°C), haverá precipitação desta fase, inibindo o crescimento de grão.

BEAUBOIS *et al.* (2004) mostraram que para liga 718 solubilizada a 1100°C por 1 hora ocorre menor precipitação de fase δ . Os autores concluíram que esta diminuição é provavelmente atribuída ao maior tamanho de grão do material com solubilização prévia. Como a fase δ se precipita nos contornos de grão, há menor quantidade de sítios para nucleação desta fase.

Estudos realizados por KUO *et al.* (2009) investigaram na liga 718 os efeitos de diferentes condições de tratamento térmico na precipitação de fase δ . A primeira considera a liga solubilizada a 1095°C por 1 hora, com resfriamento ao ar, sem envelhecimento e a segunda condição envelhecida a 955°C por 3 horas e 30 minutos com resfriamento ao ar. Resultados mostraram que a quantidade de precipitados é proporcional ao tempo de envelhecimento. Com a precipitação de fase δ , a liga apresenta o dobro do tempo de vida em fadiga, e melhor desempenho de fluência, comparada com a liga na condição solubilizada.

VALLE (2014) e BEAUBOIS *et al.* (2004) mostraram que após tratamento térmico de envelhecimento, a 800°C por 6 horas, não há influência do tamanho de grão nem da quantidade de fase δ na resistência à tração e na dureza da liga. Observa-se este fato, em função do mecanismo de endurecimento das fases γ' e γ'' que se sobrepõe às demais fases e variáveis da liga 718, devido à elevada energia de contorno de anti-fase associada à essas fases.

Os carbetos essencialmente do tipo primário (Nb,Ti)C, podem se formar durante a solidificação ao longo da matriz em cadeias alinhadas ou se precipitam durante tratamento térmico de envelhecimento preferencialmente nos contornos de grão e são estáveis até cerca de 1205°C. O carbeto do tipo M_6C possui estrutura cúbica de face centrada, e é considerado primário em função da segregação na solidificação e podem ser observadas em amostras com teores relativamente altos de silício. Durante tratamento térmico de envelhecimento ou em serviço em altas temperaturas começa a se decompor e formar carbetos $M_{23}C_6$ do tipo secundário. Estes carbetos de estrutura CFC são estáveis na natureza e dependendo da morfologia com que se precipitam nos contornos de grão como na Figura 2.3, são considerados benéficos por aumentar a resistência à fluência em elevadas temperaturas, mas podem ser nocivos quanto à ductilidade e tenacidade do material para teores menores que 0,2% para liga 718 (ZHOU *et al.*, 2012).

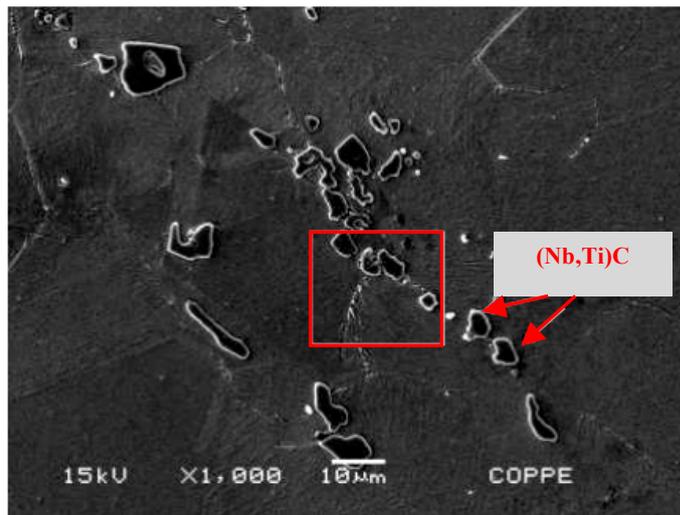


Figura 2.3: Micrografia de MEV da liga 718 solubilizada a 1050°C por 10 minutos, seguido de envelhecimento, mostrando carbetos do tipo (Nb,Ti)C na matriz. (Adaptado de VALLE, 2014).

GAO; WEI (1997) estudaram a evolução de carbeto de nióbio nos contornos de grão e sua distribuição na liga 718 e conseguiram a partir de técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) distinguir os dois tipos de carbeto de nióbio presentes na liga 718. O carbeto primário geralmente é grande e apresenta forma irregular e estrutura cúbica, com parâmetro do reticulado $a_0=0,444$ nm e seu espectro de EDS contém principalmente um pico de nióbio, com pequeno teor de titânio. O carbeto secundário apresenta tendência de ser menor que o primário e com partículas mais finas observadas ao longo dos contornos de grão. Apresenta estrutura tetragonal compacta, com parâmetros do reticulado $a_0=0,504$ nm e $c_0=0,635$ nm e seu espectro de EDS não apenas apresenta um pico de nióbio, mas também teores consideráveis de cromo, ferro e níquel.

A fase de Laves é encontrada no estado bruto de fusão e apresenta estrutura hexagonal compacta. É formada devido ao alto teor de nióbio nas regiões interdendríticas dos fundidos e aparece em morfologia de ilhas como na Figura 2.4. Sua formação é reforçada pela presença de Fe, Si, Mo e Nb. Pode trazer prejuízos às propriedades mecânicas, principalmente à ductilidade, tenacidade à fratura e fluência (MURATA *et al.*, 1994).

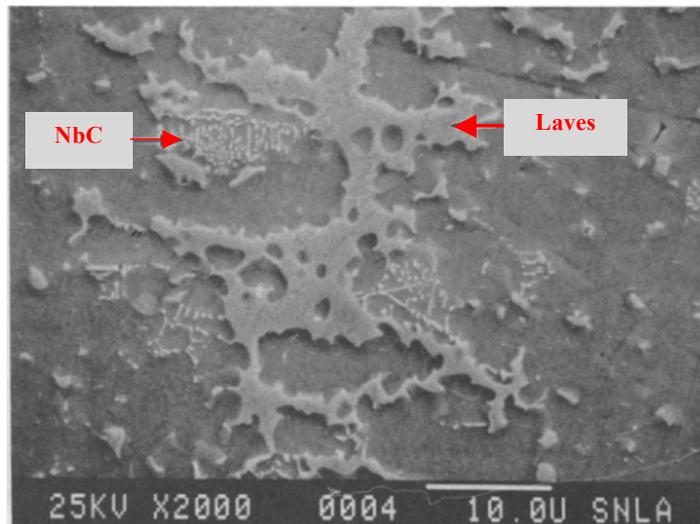


Figura 2.4: Micrografia obtida por MEV de microconstituintes na zona de fusão da liga 718, mostrando NbC e fase de Laves. (Adaptado de MURATA *et al.*, 1994).

Sabendo que os principais mecanismos de endurecimento da liga 718 são endurecimento por solução sólida e por precipitação, a resistência mecânica desta liga depende da precipitação de carbeto e compostos intermetálicos durante os tratamentos térmicos, além do endurecimento por solução sólida na matriz. O tratamento térmico é composto pelas seguintes etapas: solubilização e envelhecimento. No tratamento de solubilização, as segundas fases que apresentam efeitos deletérios na resistência mecânica e na resistência à corrosão, são solubilizadas a fim de homogeneizar a microestrutura prévia da liga para posterior envelhecimento. Além disso, ainda pode recristalizar a estrutura forjada para máxima ductilidade. Processos empregados de solubilização não dissolvem todas as segundas fases das ligas endurecidas por precipitação (DONACHIE, 2002, GEDDES, 2010).

CHEN *et al.* (2015) estudaram a influência do envelhecimento no crescimento de grão e na microestrutura da liga 718. As amostras foram solubilizadas a 1026°C por 1 hora seguido de resfriamento em água. Outras duas amostras foram envelhecidas. Em b) foi realizado envelhecimento a 780°C por 8 horas seguido de resfriamento ao ar. Em c) foi realizado duplo envelhecimento a 760°C por 4 horas + 650°C por 5 horas seguido de resfriamento ao forno. Verificou-se que houve discreto aumento do tamanho médio de grão de 52 para 60 μm quando compara-se as amostras com tratamento de envelhecimento e duplo envelhecimento respectivamente, enquanto a amostra solubilizada apresentou tamanho médio de grão de 46 μm . A Figura 2.5 a) na condição

solubilizada mostra carbeto alinhados e nitretos. Na amostra b) observa-se δ precipitada nos contornos de grão. Já na amostra c) observa-se δ precipitada nos contornos de grão mais finas, resultado do duplo envelhecimento, que pode contribuir para resistência à corrosão.

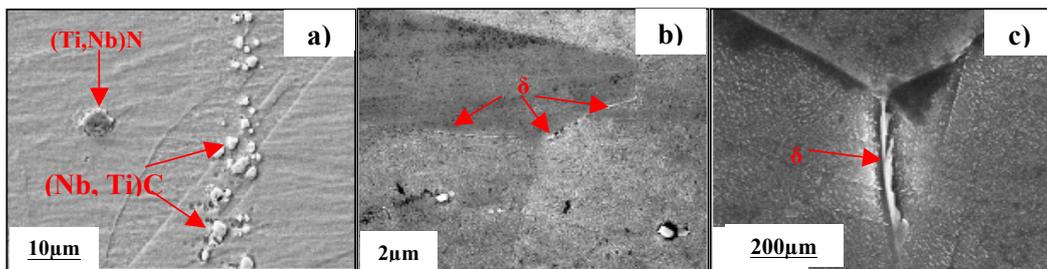


Figura 2.5: Micrografias de MEV mostrando: a) carbeto e nitretos na liga solubilizada, b) fase δ precipitada na liga com envelhecimento, c) fase δ precipitada na liga com duplo envelhecimento. (Adaptado de CHEN *et al.* 2015).

2.1.2. ADIÇÃO DE ÍTRIO EM LIGAS DE NÍQUEL E LIGAS AUSTENÍTICAS

Muitas pesquisas são conduzidas para verificar a influência da adição de elementos terras raras nas ligas de níquel. Se forem utilizados em pequenas quantidades, como auxiliares de refino, podem resultar em melhorias substanciais nas propriedades em alta temperatura. Além disso, estão entre os mais fortes formadores de óxido e de sulfeto, com base em sua livre energia de formação. A sua utilização na indústria se deve à alta reatividade destes com elementos como oxigênio e enxofre (LI, M.; ZHU; ZHOU, 2015; WANG *et al.*, 2008; ZHOU *et al.*, 2007).

As ligas à base de níquel possuem excelentes propriedades mecânicas, principalmente devido ao seu endurecimento por solução sólida, endurecimento por precipitação e efeitos de refino de grão. A adição de ítrio (Y) em pequenas quantidades é considerada promissora em projetos de ligas de níquel em função do sucesso obtido nos últimos anos na área da metalurgia apresentando benefício para as propriedades mecânicas conforme apresentado na Tabela 2.4. Porém, todos estes estudos mostram que esta maximização das propriedades com a adição de ítrio está restrita a um teor limitado, porque o excesso de ítrio tende a degradar estas propriedades.

Tabela 2.4: Teor de ítrio adicionado, em peso, para diferentes ligas de níquel e seus efeitos nas propriedades.

Ligas	Teor de ítrio adicionado (%p)	Efeitos	Referências
Ni-16Mo-7Cr-4Fe Liga M951 (superliga de níquel)	0,05	Melhora na resistência à oxidação.	(LI <i>et al.</i> , 2014)
	0,12		
	0,21		
	0,43		
Liga de níquel 600	Implantação de íons de ítrio obtidos a partir de uma fonte de íons negativos de pulverização de cério (SNICS)	Reduz significativamente a corrosão intragranular.	(DEEN <i>et al.</i> , 2012)
Liga de níquel	0,002	Melhora na resistência à ruptura sob tensão.	(ZHOU <i>et al.</i> , 2012)
	0,006		
	0,009		
	0,013		
	0,014		
	0,017		
	0,03		
0,041			
Aço HP austenítico	0,07	Melhora nas propriedades de fluência e distribuição refinada de carbeto eutéticos.	(NUNES, 2005)
	0,34		
	0,58		
	0,53		
	0,68		
0,84			
Liga M951	0,002	Melhora na resistência à ruptura sob tensão.	(ZHOU <i>et al.</i> , 2007)
	0,013		
	0,014		
Liga IC6 (base de Ni ₃ Al)	0,017	Melhora na resistência à oxidação e resistência à fadiga.	(HAN; XIAO, 2000)
	0,04		
	0,08		
	0,12		
	0,2		
0,3			

Estudos de LI *et al.* (2014) mostraram o efeito do ítrio na liga de Ni-16Mo-7Cr-4Fe semelhante à Hastelloy N, à base de níquel com matriz austenítica, que foi utilizada como material estrutural num reator de alta pressão. Possui excelente resistência à corrosão, resistência à oxidação, resistência à irradiação de nêutrons e resistência a alta temperatura em reatores de sais fundidos. A Figura 2.6 a) representa a liga referência (Ni-16Mo-7Cr-4Fe) e nela identifica-se uma fase rica em molibdênio que foi avaliada em estudos mais tarde pelos mesmos autores. Na Figura 2.6 b), a liga G05 (0,05% em peso de ítrio) mostra que algumas partículas ricas em ítrio segregam nos contornos de grãos. Observa-se que a microestrutura da liga tem os grãos refinados e a medida que aumenta a concentração de ítrio, a distribuição das partículas é mais uniforme como mostra a Figura 2.6 c), 0,21% em peso de ítrio. Já a Figura 2.6 d), mostra possíveis regiões de segregação em que uma fase rica em ítrio está associada a fase rica em molibdênio. Resultados de EDS mostram que existem duas fases, isto é, uma fase rica em Mo e outra rica em Y como nas Figuras 2.6 e) e f).

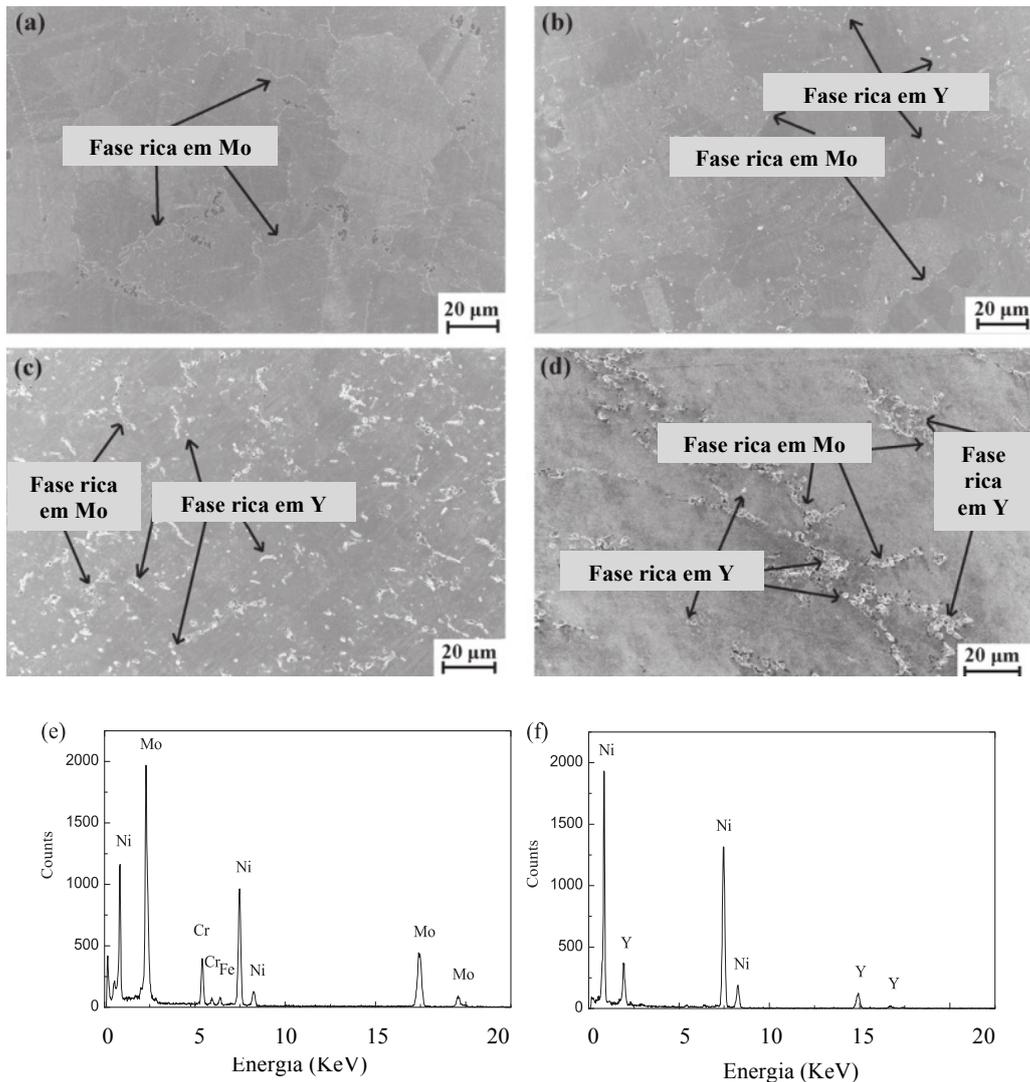


Figura 2.6: Micrografias em MEV da liga Ni-16Mo-7Cr-4Fe com diferentes teores de ítrio: (a) Liga 0% em peso de ítrio com fase rica em Mo; (b) Liga 0,05% em peso de ítrio com fases ricas em ítrio e Mo; (c) Liga 0,21% em peso de ítrio com fases ricas em ítrio e Mo; (d) Liga 0,43% em peso de ítrio com fases ricas em ítrio e Mo; (e) Espectro de EDS indicando (e) fase rica em Mo; (f) fase rica em ítrio. (Adaptado de LI, X. L. *et al.*, 2014).

Adicionalmente, as propriedades mecânicas são reforçadas pela adição de ítrio como mostrado nas Figuras 2.7 e 2.8. Partículas ricas em ítrio segregadas nos contornos de grãos conduzem a uma melhoria na dureza da liga. O efeito endurecedor do ítrio é atribuído principalmente por se apresentar em solução sólida. No entanto, a redução da dureza e resistência à tração com o aumento de sua concentração G21 (0,21% em peso de ítrio) acontece porque a fase $Ni_{17}Y_2$ consome a maior parte do ítrio em solução sólida.

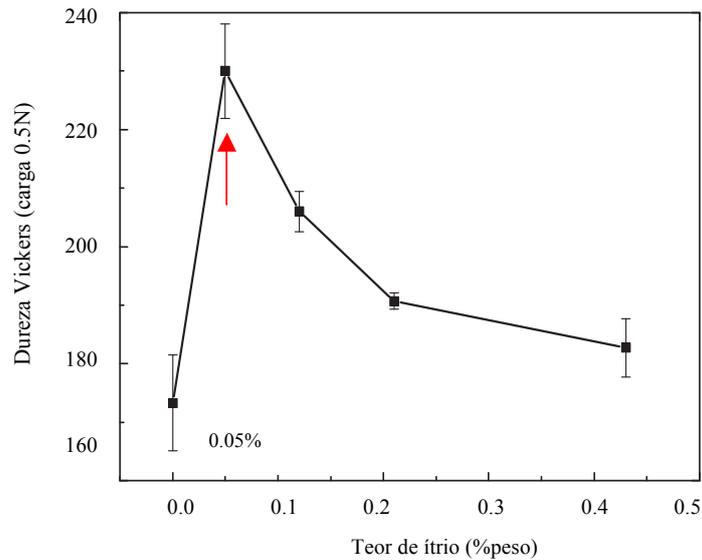


Figura 2.7: Medidas de dureza em função da concentração de ítrio. (Adaptado de LI, X. L. *et al.*, 2014)

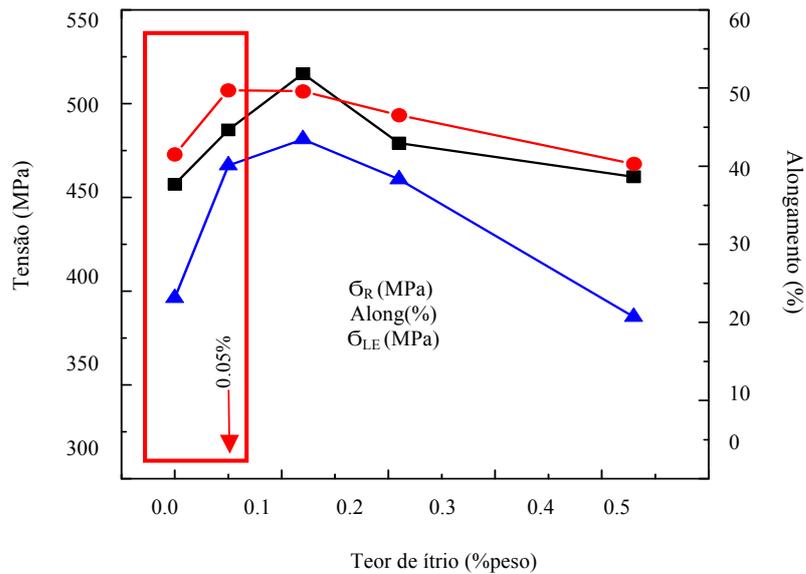


Figura 2.8: Influência do ítrio na resistência da liga Ni-16Mo-7Cr-4Fe a 1123 K. (Adaptado de LI *et al.*, 2014).

LI *et al.* (2015) investigaram mais tarde as fases ricas em molibdênio e ítrio na liga Ni-16Mo-7Cr-4Fe através de microscópio eletrônico de varredura, difração de raios-X e fluorescência raios-X com radiação síncrotron. Foram identificadas ambas as fases, o carbeto M_6C , correspondente à fase rica em molibdênio e a fase $Ni_{17}Y_2$ correspondente à fase rica em ítrio. Através de padrões de difração, verificaram que o carbeto possui estrutura cúbica de face centrada. Já a fase $Ni_{17}Y_2$ possui estrutura de

esferóide e sua morfologia altera-se com o aumento do teor de ítrio. Para 0,05% em peso de ítrio tinha morfologia de esferóide e quando aumentou para 0,43% em peso de ítrio tornou-se irregular e em algumas regiões foram observadas ambas as fases representadas nas Figuras 2.9 e 2.10.

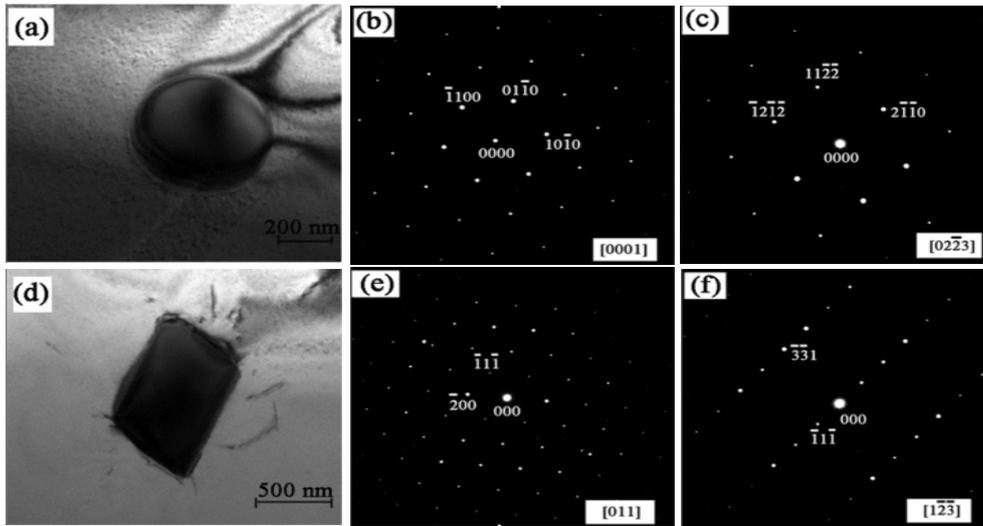


Figura 2.9: a) Micrografia de MET que demonstra a morfologia circular da fase $Ni_{17}Y_2$ e padrões de difração em b) e c). Em d) mostra a micrografia de MET que mostram a morfologia irregular da fase M_6C e padrões de difração em e) e f). (Adaptado de XIAO-LI; SHANG-MING; XING-TAI, 2015).

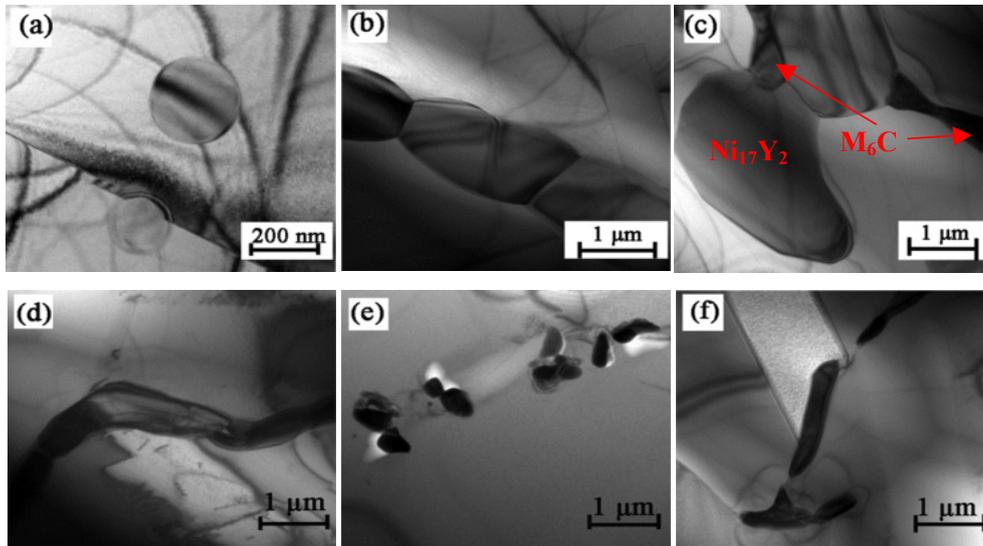
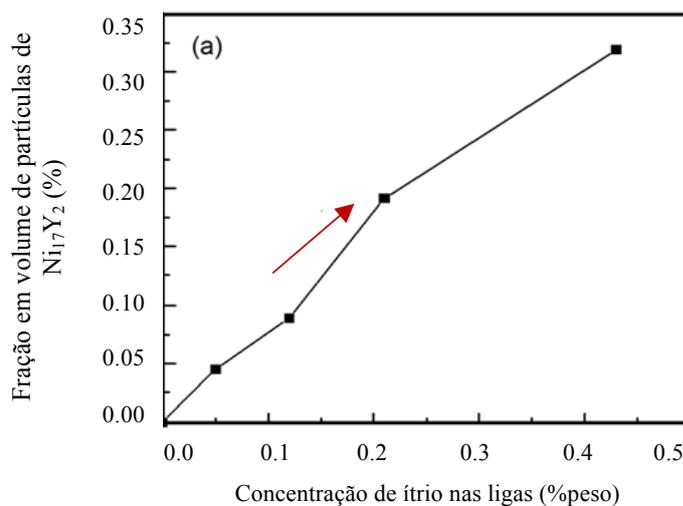
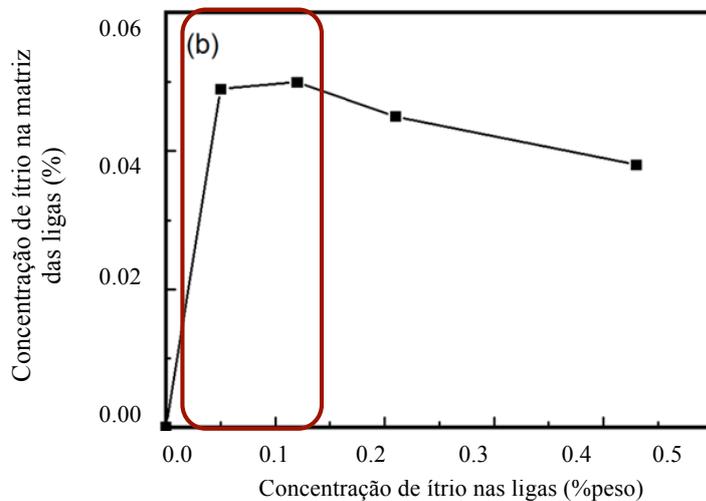


Figura 2.10: a) Micrografias de MET que mostram a morfologia circular da fase $Ni_{17}Y_2$ variando de acordo com o teor de ítrio onde em a) 0,05% em peso de ítrio, b) 0,43% em peso de ítrio e c) mostra fases M_6C e $Ni_{17}Y_2$. Em d) referência, e) 0,05% em peso de ítrio, e f) 0,43% em peso de ítrio, observando a variação da morfologia de acordo com o aumento do teor de ítrio. (Adaptado de XIAO-LI; SHANG-MING; XING-TAI, 2015).

A Figura 2.11 a) mostra que com o aumento da concentração de ítrio nas ligas, a fração em volume de partículas de $Ni_{17}Y_2$ aumenta. Já em 2.11 b) observa-se que a concentração de ítrio na matriz diminui com o aumento de sua concentração nas ligas. A concentração de ítrio mais elevada na matriz para a amostra com 0,05% em peso de ítrio do que na amostra com 0,43% em peso de ítrio favoreceu a formação de uma camada de óxido estável, fina e compacta de $YCrO_3$ e Cr_2O_3 impedindo a difusão do molibdênio, responsável por aumentar a resistência às atmosferas ácidas não oxidantes, à corrosão localizada e a resistência à alta temperatura. Já para amostra com 0,43% em peso de ítrio, partículas grosseiras de $Ni_{17}Y_2$ consomem o ítrio da matriz. Outra razão possível são as interfaces entre partículas grosseiras de $Ni_{17}Y_2$ e a matriz, localizadas na superfície das ligas que contêm excesso de ítrio, que podem favorecer a difusão do oxigênio e do molibdênio. Portanto, não foi observado na amostra 0,05% em peso de ítrio nenhuma camada de óxido nem a presença de molibdênio, já que a mesma apresentou menor quantidade de partículas de $Ni_{17}Y_2$. Já para as amostras referência e 0,43% em peso de ítrio a camada de óxido rica em molibdênio era bastante espessa. Outro fator considerado é o fato de que o ítrio em concentrações adequadas pode aumentar a resistência dos contornos de grãos e auxiliar na formação de óxidos na superfície. Portanto, a amostra 0,05% em peso de ítrio mostrou a melhor resistência à oxidação em função de sua concentração adequada de ítrio em solução sólida, formação da camada protetora de óxido de $YCrO_3$ e Cr_2O_3 e o efeito de resistência dos contornos de grão.



a)



b)

Figura 2.11 a) Representação esquemática da fração em volume de partículas de $Ni_{17}Y_2$ em função da concentração de ítrio nas ligas. Em b), observa-se a influência da concentração de ítrio na matriz das ligas em função da concentração de ítrio nas ligas. (Adaptado de LI *et al.* 2015).

Estudos realizados por DEEN *et al.* (2012) na liga 600, recozida de acordo com a norma ASTM B166, mostraram a implantação de íons de ítrio obtidos a partir de uma fonte de íons negativos de pulverização de cério (SNICS) usando o processo *Pelletron Accelerator* para modificar a superfície. O ítrio implantado reduz significativamente a corrosão intragranular, em comparação com a tendência a corrosão intergranular da liga pura. Os carbeto nos contornos e no interior do grão na liga pura, assim como grãos da matriz austenítica γ , indicados pelas setas, permitem a nucleação de pites, o que não é observado na liga com ítrio devido ao aumento do filme passivo nos contornos de grão e a evidência do óxido estável $YCrO_3$ de acordo com a Figura 2.12.

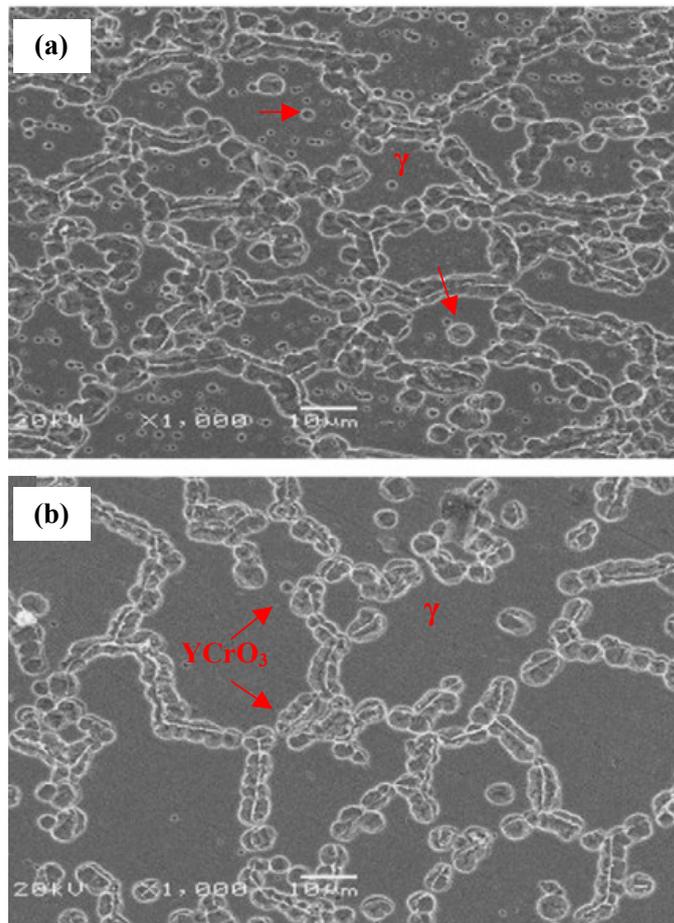


Figura 2.12: As imagens obtidas por MEV mostram a tendência a corrosão por pites para: (a) Liga 600 pura, como recebida, mostrando a presença de carbetos precipitados. (b) Liga 600 com adição de ítrio com filme passivo. (Adaptado de DEEN *et al.*, 2012).

ZHOU *et al.* (2012) estudaram a influência de ítrio na resistência à ruptura sob tensão de uma liga de níquel com composição nominal (em %peso) 0,05%C, 0,023%B, 9%Cr, 5%Co, 3,5%W, 2,2%Nb, 6%Al, 3%Mo e Ni como base. As ligas com ítrio foram preparadas num forno de indução à vácuo onde peças de sucata de Al-Y foram adicionados sob a proteção de argônio. Foram obtidos os seguintes teores de ítrio em %peso: 0,002, 0,006, 0,009, 0,013, 0,014, 0,017, 0,03, e 0,041. Os ensaios de ruptura sob tensão foram realizados a 1100°C com uma tensão de 40MPa. Verificou-se que a adição de ítrio aumenta a resistência à ruptura sob tensão desta liga. No entanto, há um limite ótimo desta concentração de ítrio e, quando ela aumenta de 0,017% para 0,03% em peso, algumas fases ricas em ítrio formam próximas dos contornos de grão como na

Figura 2.13. Excessivas concentrações de ítrio irão causar uma diminuição na resistência à ruptura sob tensão. O pico de tempo de ruptura ocorre para concentração 0,013% em peso de ítrio como na Figura 2.14. O excesso de ítrio favorece a precipitação de fases do tipo $Al_2Ni_6Y_3$ próximo ao contorno de grão formando locais preferenciais para iniciar falhas prematuras reduzindo a resistência à ruptura sob tensão.

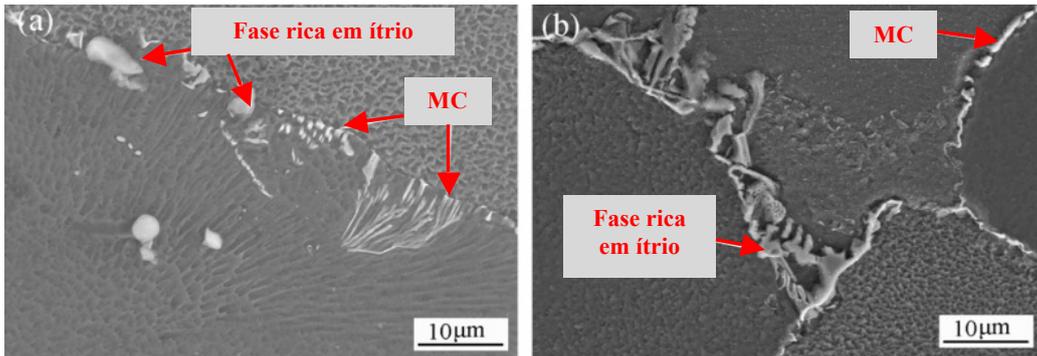


Figura 2.13: a) Micrografias obtidas por MEV da amostra 0.017% em peso de ítrio e b) Micrografias obtidas por MEV da amostra 0,03% em peso de ítrio.(Adaptado de ZHOU *et al.*, 2012).

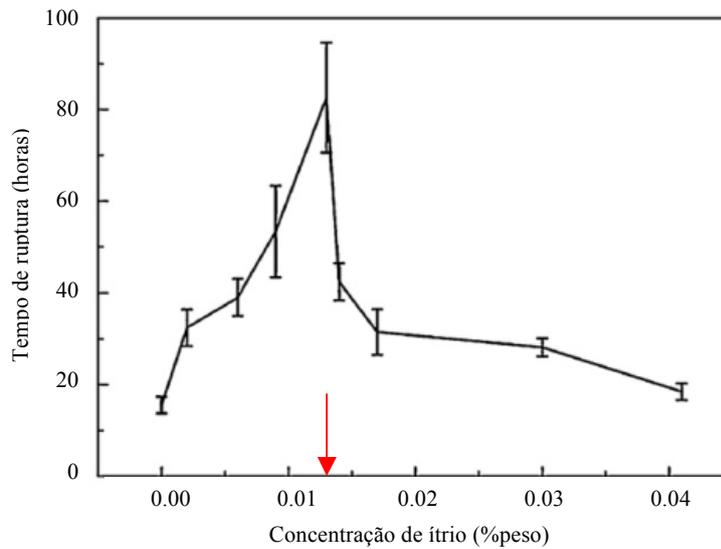


Figura 2.14: Influência do ítrio na resistência à ruptura sob tensão em função da concentração de ítrio. (Adaptado de ZHOU *et al.*, 2012).

É importante ressaltar que contornos de grãos são zonas energeticamente favoráveis para a precipitação de segundas fases tornando-se deletérios ou não às propriedades. Mas a precipitação não ocorre exclusivamente nos contornos de grão. Fases com menor energia interfacial com a matriz e com maiores níveis de saturação

podem precipitar no interior dos grãos. Para resistência à corrosão, dependendo do tipo de ataque sofrido pelo material, regiões de contornos de grãos são mais favoráveis para deterioração por corrosão do tipo localizada do que o interior dos grãos dependendo do mecanismo de corrosão. Este modo de precipitação pode reduzir a resistência à corrosão do material, caso estes precipitados contenham elementos que contribuam com a redução da formação do filme passivo. Porém, a precipitação de algumas fases pode gerar corrosão localizada nos contornos de grão mesmo que o filme passivo esteja presente. Isto ocorre devido à formação de um micro par galvânico entre o precipitado e a matriz (ZHOU *et al.*, 2012, Li *et al.* 2014).

Segundo (NUNES *et al.*, 2006), a adição de ítrio contribuiu também no sentido de melhorar o desempenho dos aços HP austeníticos em condições de fluência através da redução no teor de enxofre, seja através da escorificação promovida por esse elemento, ou através da formação de sulfetos de ítrio, retirando o enxofre da matriz. Adições de ítrio também têm uma notável influência sobre a morfologia e distribuição de carbeto primários nos aços inoxidáveis austeníticos (NUNES, 2005, NUNES *et al.*, 2006, NORONHA, 2006).

Outro estudo de (NUNES, 2005) mostrou que o ítrio em aços do tipo HP modificados ao nióbio e titânio, na condição bruta de fusão, promove a fragmentação da rede primária de carbeto nas regiões onde a concentração de ítrio é mais elevada conforme as Figuras 2.15 a), 2.15 b) e 2.15 c). Cabe ressaltar, que junto à parede interna também foram verificados carbeto primários de cromo, típicos em aços HP conforme Figura 2.15 d). Já na Figura 2.16 a) pode ser observada partícula de ítrio nanométrica de carbeto do tipo Y_3C associada ao carbeto rico em nióbio e titânio, e local de nucleação heterogênea para carbeto primário do tipo $(Nb, Ti)C$. A identificação, através de microscopia eletrônica de varredura, pode ser vista nas Figuras 2.16 b) onde a região 1 representa o espectro de EDS do núcleo rico em Y e, em 2.16 c), onde a região 2 representa o espectro de EDS do carbeto do tipo $(Nb, Ti)C$. Assim, este estudo indicou que este carbeto de ítrio atua como agente nucleante e catalisador da fragmentação da rede de carbeto primários.

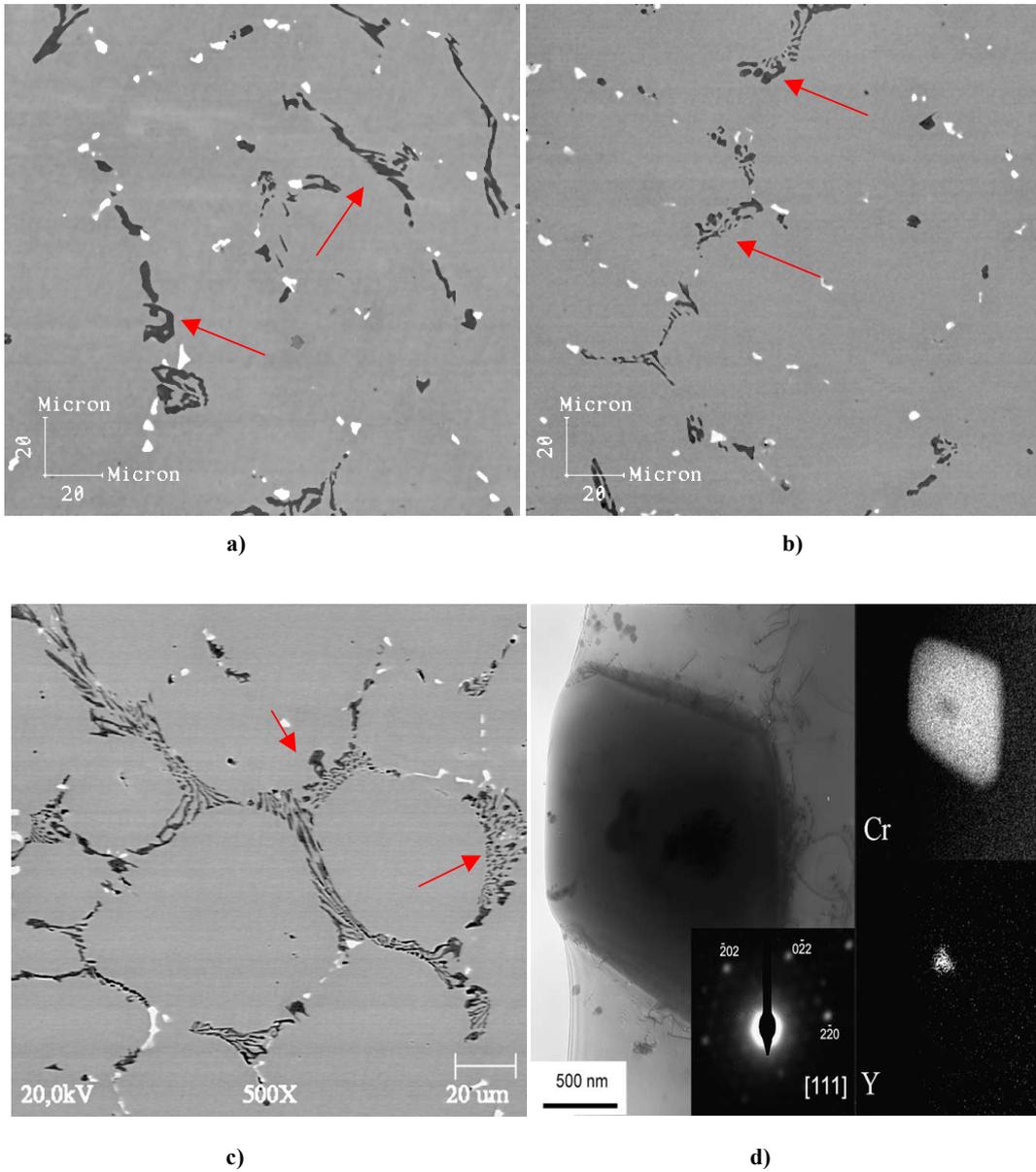
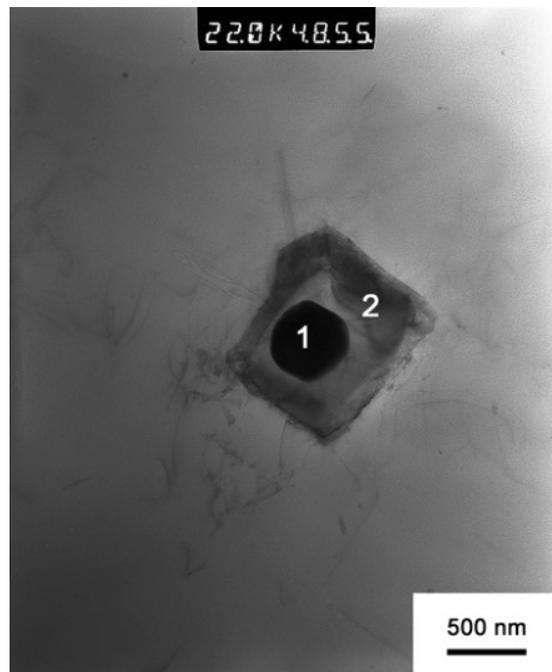


Figura 2.15: Micrografias obtidas por MEV da amostra como fundida, (0,012% em peso de ítrio que em a) mostra carbetos mais corpusculares junto à parede externa, em b) mostra carbetos mais fragmentados junto à região central, em c) mostra carbetos mais fragmentados junto à parede interna, e em d) Imagem de MET que mostra núcleo rico em ítrio envolvido em carbetos primários de cromo. (Adaptado de NUNES, 2005).



a)

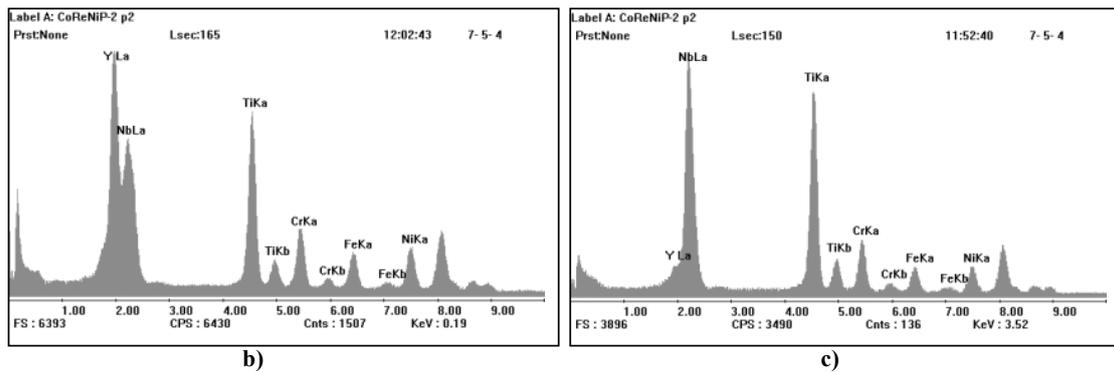


Figura 2.16: a) Imagem de MET que mostra núcleo rico em ítrio envolvidos em carbeto do tipo (NbTi)C, em b) Espectro de EDS da região 1 – núcleo rico em Y, c) Espectro de EDS da região 2 – carbeto do tipo (NbTi)C. (Adaptado de NUNES, 2005).

Estudos ZHOU *et al.* (2007) mostraram influência de ítrio na resistência à ruptura sob tensão da liga de níquel M951 com composição nominal (em %peso) 9%Cr, 6%Al, 3%Mo, 3,5%W, 2,2%Nb, 5%Co, 0,05%C, 0,024%B e Ni como base. As ligas com ítrio foram preparadas num forno de indução à vácuo onde peças de sucata de Al-Y foram adicionados antes da fusão. Foram obtidos os seguintes teores de ítrio em (% peso): referência (liga M951), 0,002%, 0,013%, 0,014% e 0,017%. Os ensaios de

ruptura sob tensão foram realizados a 1100°C com uma tensão de 40MPa. Resultados mostraram que o tempo de ruptura, isto é, a vida útil do material, aumenta com o aumento do teor de ítrio até um limite de 0,013% em peso de ítrio, e então diminui de acordo com a Figura 2.17. Isto ocorre em função do aumento de volume de fases eutéticas e das colônias eutéticas que são deletérias com o aumento da concentração de ítrio como na Tabela 2.5. Alterações da morfologia dos carbeto de plaquetas contínuas para blocos discretos também são observados com o aumento da concentração de ítrio de acordo com a Figura 2.18. E na Figura 2.19 a), na amostra livre de ítrio, o volume de fração eutética é insignificante. Em 2.19 b) e 2.19 c), há um aumento significativo com a concentração de ítrio.

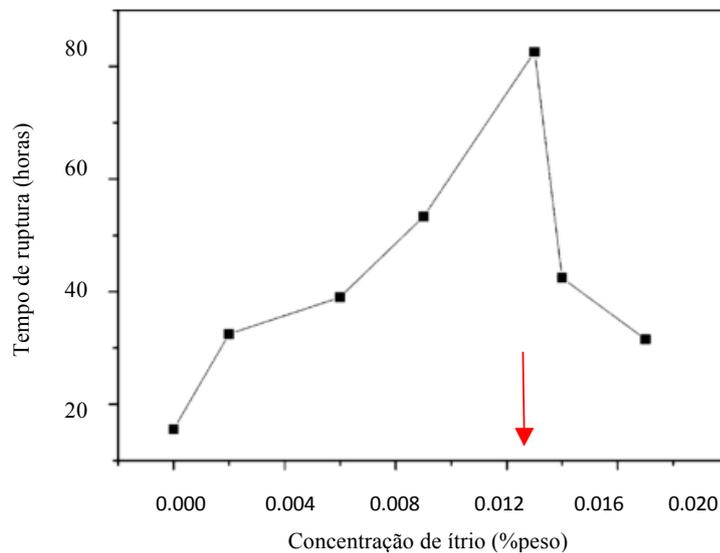


Figura 2.17: Influência do ítrio na vida útil do material de fluência em função da concentração de ítrio na liga M951. (Adaptado de ZHOU *et al.*, 2007).

Tabela 2.5: Influência do ítrio na formação eutética. (Adaptado de ZHOU *et al.*, 2007).

Teor de ítrio adicionado (%peso)	Número de colônias eutéticas	Fração de área
0	7	0,01
0,002	11	0,029
0,013	12	0,044
0,014	39	0,05
0,017	140	0,227

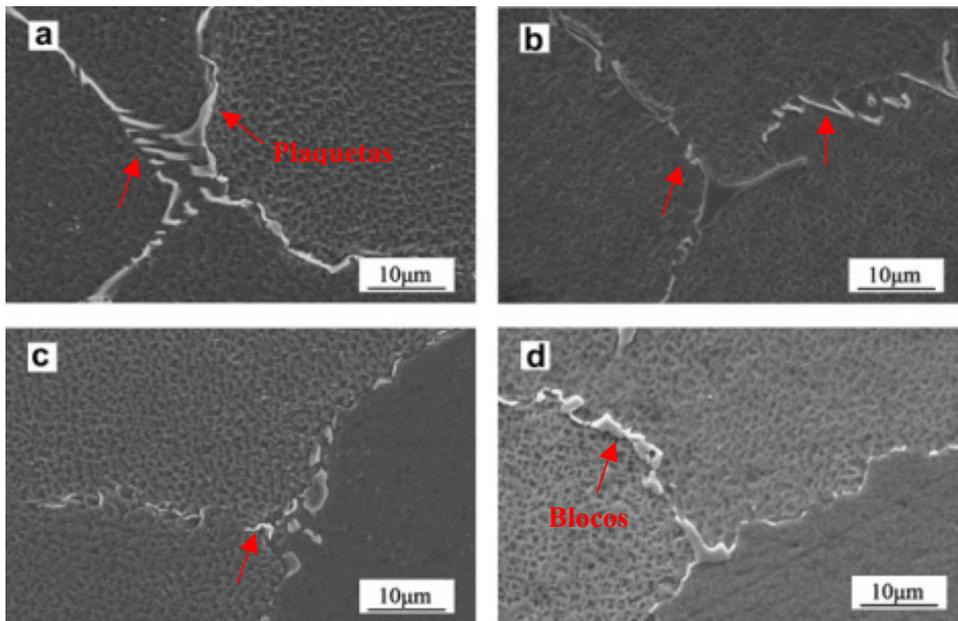


Figura 2.18: Micrografias obtidas por MEV das amostras como fundidas com os seguintes teores de ítrio a) 0 % em peso de ítrio, b) 0.002% em peso de ítrio, c) 0.014% em peso de ítrio indicando diferentes morfologias. (Adaptado de ZHOU *et al.*, 2007).

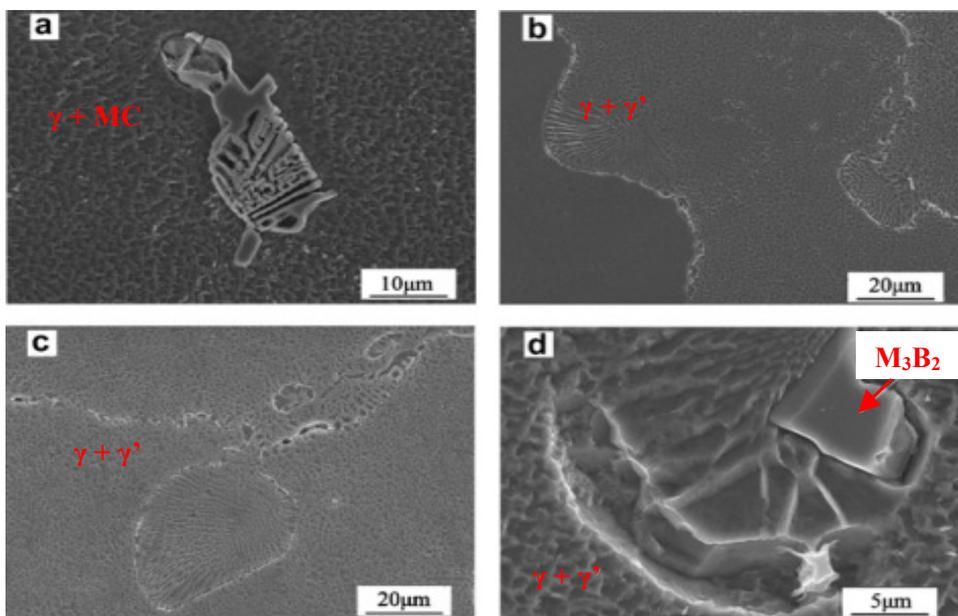


Figura 2.19: Micrografias obtidas por MEV das amostras como fundidas com as seguintes fases eutéticas a) $\gamma + MC$ na liga 0 % em peso de ítrio, b) $\gamma + \gamma'$ na liga 0,014% em peso de ítrio, c) $\gamma + \gamma'$ na liga 0,017% em peso de ítrio e na d) Boreto M_3B_2 e $\gamma + \gamma'$ na liga 0,017% em peso de ítrio. (Adaptado de ZHOU *et al.*, 2007).

Outro aspecto muito importante considerado é a solubilidade do ítrio no níquel e no nióbio conforme os diagramas de fases Ni-Y e Nb-Y obtidos pela *ASM Alloy Phase Diagram Database*. Na Figura 2.20 observa-se que há extensa solubilidade do ítrio no níquel em função da sua diferença de raio atômico (raio atômico do ítrio igual a 2,27Å, e raio atômico do níquel igual a 1,62Å) e, além disso, dependendo da concentração de ítrio, há a formação de diferentes fases intermetálicas. Já na Figura 2.21, o sistema Nb-Y é caracterizado por extensa imiscibilidade do ítrio no líquido, com solubilidade insignificante do nióbio no ítrio e, menor ainda que 0,05 % em peso do ítrio no nióbio e não são encontradas fases intermetálicas (PALENZONA, 1991 e TAYLOR, 1965).

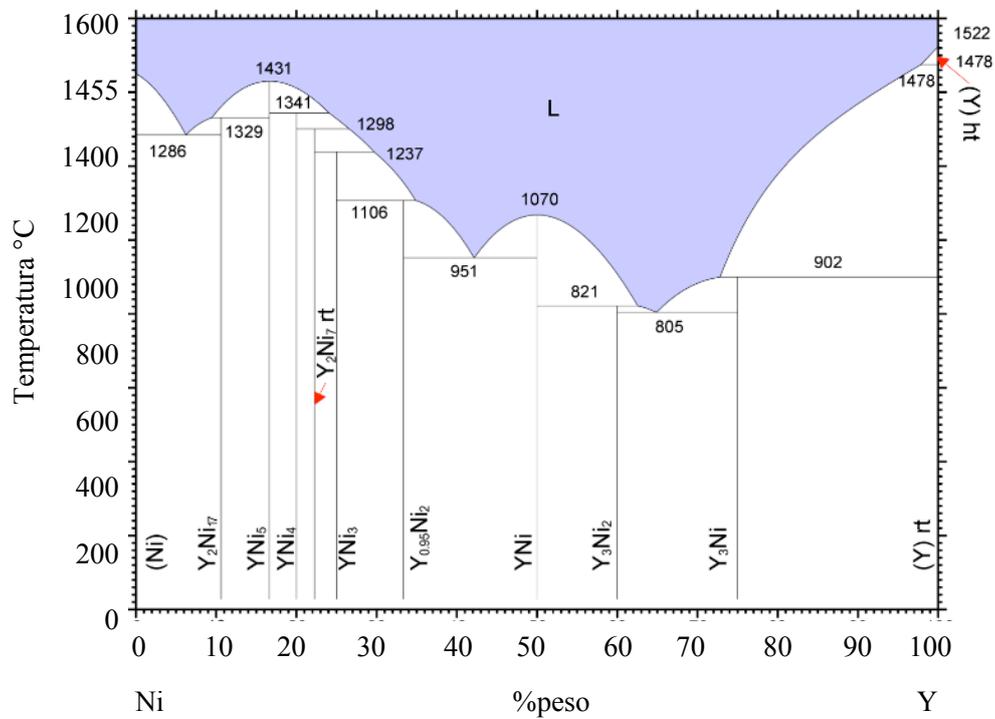


Figura 2.20: Diagrama de fases do sistema Ni-Y. (Adaptado de *ASM Alloy Phase Diagram Database*, 2016).

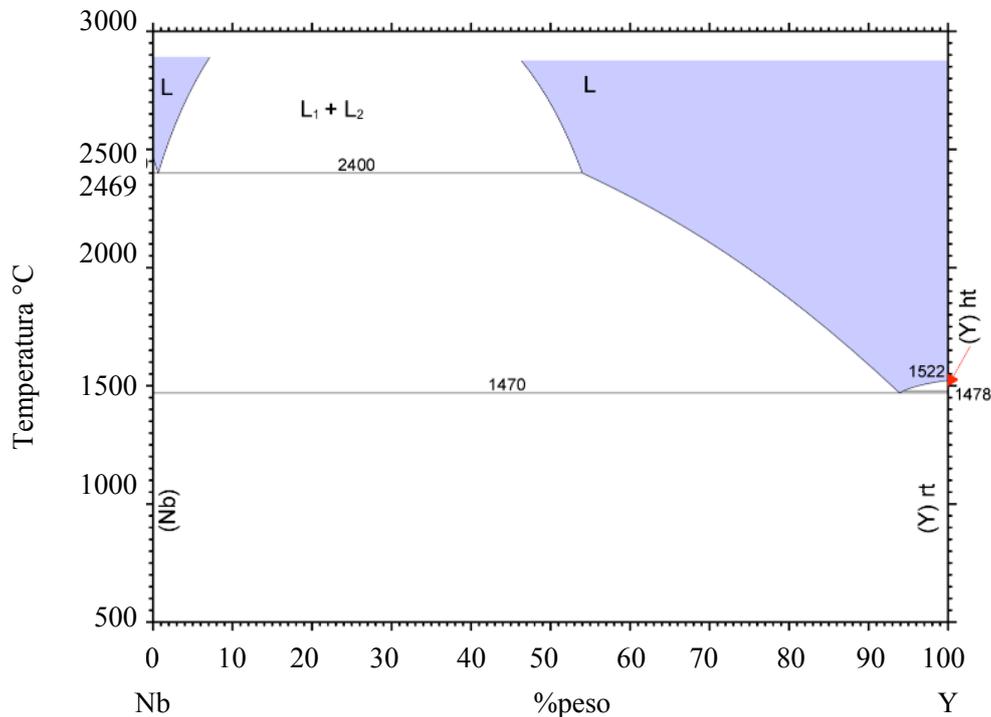


Figura 2.21: Diagrama de fases do sistema Nb-Y. (Adaptado de *ASM Alloy Phase Diagram Database*, 2016).

2.2. CORROSÃO

2.2.1. CONCEITOS GERAIS

O processo de corrosão é caracterizado como um fenômeno eletroquímico que está relacionado com a natureza dos metais e dos eletrólitos. Um metal é constituído de prótons positivos envoltos por uma nuvem de elétrons. Estes elétrons podem circular livremente em qualquer direção no material. O eletrólito é constituído de moléculas neutras, de cátions e ânions. O processo envolve troca de íons do metal para solução e de elétrons para espécies dissolvidas que irão se reduzir na superfície do metal e por ser um processo usualmente espontâneo, o que afeta constantemente a durabilidade e desempenho de materiais metálicos nos fins aos quais são aplicados (GALVELE, 1983, GENTIL, 2007, SILMAN, 2008).

Cerca de 80% dos casos de deterioração por corrosão são de natureza eletroquímica, o que explica sua grande influência no estudo da corrosão. A corrosão

eletroquímica resulta na formação de uma pilha de corrosão. Uma pilha apresenta os seguintes componentes: o ânodo que consiste na região onde ocorre a reação de oxidação (corrosão), formando íons metálicos positivos, que migram para o eletrólito; o cátodo que se caracteriza pela região onde ocorre a reação de redução, a partir dos íons positivos existentes na solução e o eletrólito que é a solução condutora, que permite o transporte da corrente elétrica do anodo para o catodo, através de circuito externo ou do próprio material (GENTIL, 2007, STEPHAN WOLYNEC, 2003).

O produto de corrosão consiste em íons formados nas reações anódicas e catódicas podendo ser solúvel ou insolúvel, de acordo com a natureza do meio. Em meios ácidos, por exemplo, ocorre geralmente a formação de sais solúveis, e conseqüentemente as características do meio são fundamentais no processo corrosivo. Assim, a imersão de um eletrodo, constituído por um metal, em um eletrólito produz uma diferença de potencial eletroquímico na interface entre o metal e a solução chamada diferença de potencial eletroquímico ou potencial de circuito aberto. E reações ocorrem na superfície do metal simultaneamente em regiões catódicas e anódicas. O potencial de eletrodo medido é denominado potencial misto ou de corrosão (E_{corr}), devido a diferente natureza das reações de oxidação e redução (GENTIL, 2007).

Porém, a troca de elétrons com as espécies do eletrólito pode ser dificultada pela formação de um filme de óxido na superfície do metal. Este fenômeno de passivação caracteriza-se por um mecanismo de proteção contra a corrosão. Essa camada protetora depende do material e do meio no qual o metal se encontra imerso. Nestas circunstâncias, o material mostra um comportamento eletroquímico mais nobre, com taxas de corrosão mais baixas. A grande maioria das ligas resistentes à corrosão, incluindo as ligas de níquel, que serão demonstradas neste trabalho, apresentam elevada resistência à corrosão devido a formação desta camada protetora. Entretanto, o processo de passivação é muito dependente do material e do meio. E essa proteção também pode ser afetada pela precipitação de fases deletérias ricas em elementos de liga que podem ou não contribuir com a formação do filme passivo (GENTIL, 2007, GALVELE, 1983).

2.2.2. MECANISMOS DE CORROSÃO

A suscetibilidade à corrosão nos diversos materiais ocorre em função de inúmeras características como a composição química do próprio material, fases presentes, o meio ao qual estão inseridos, a condição da superfície dos mesmos combinado com fatores como pH do meio, temperatura, pressão, entre outros. Estes aspectos influenciam diretamente no tipo de corrosão e em seus mecanismos. Assim, o processo de corrosão pode ser classificado de acordo com alguns aspectos com apresentado na Tabela 2.6.

Tabela 2.6: Aspectos abordados para classificação dos diferentes tipos de corrosão. (Adaptado de GENTIL, 2007, GALVELE, 1983).

Morfologia	Uniforme, por placas, alveolar, puntiforme ou por pite, intergranular, transgranular, filiforme, por esfoliação, seletiva, em torno do cordão de solda e empolamento pelo hidrogênio.
Causas e mecanismo	Por aeração diferencial, eletrolítica ou por correntes de fuga, galvânica, associadas a solicitações mecânicas (corrosão sob tensão), empolamento ou fragilização por hidrogênio, em torno do cordão de solda, entre outras.
Fatores mecânicos	Sob tensão, sob fadiga, por atrito, corrosão associada à erosão.
Meios corrosivos	Atmosférico, solo, induzida por microorganismos, pela água do mar, por sais fundidos.
Localização do ataque	Corrosão localizada ou puntiforme, intergranular, transgranular.

Portanto, os aspectos abordados são primordiais para definir os tipos de corrosão segundo a Figura 2.22.

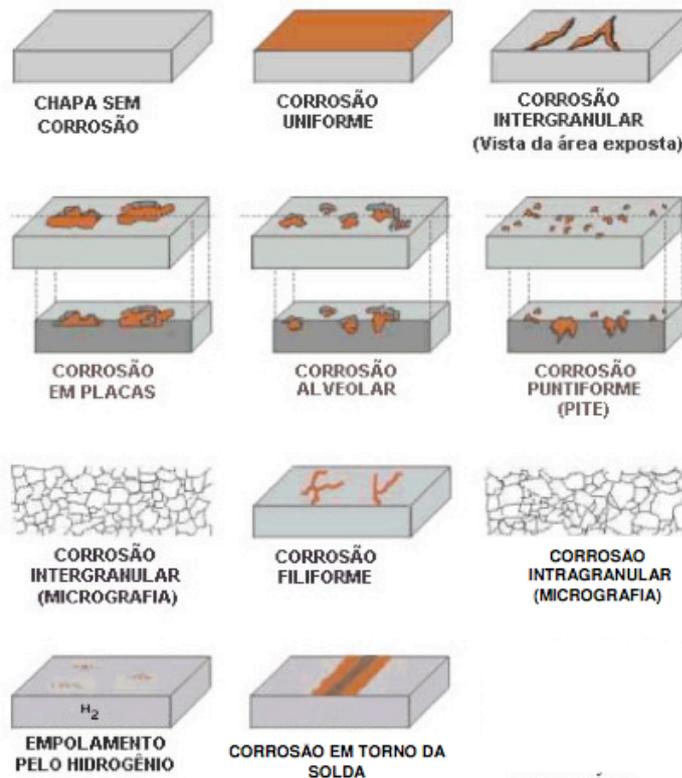


Figura 2.22: Representação esquemática dos diferentes tipos de corrosão. (Adaptado de GENTIL, 2007).

Considerando os tipos de corrosão apresentados na Figura 2.22, a corrosão uniforme ou generalizada caracteriza-se por ocorrer de maneira uniforme ou até mesmo em toda superfície do material. É mais suscetível em materiais que não formam camada de óxido. Para a corrosão intergranular observa-se este tipo de deterioração entre os grãos de materiais metálicos tornando-os suscetíveis à corrosão sob tensão quando são aplicados esforços mecânicos levando à fratura e tornando-se deletéria as propriedades mecânicas. Já o processo de corrosão em placas ocorre geralmente em áreas localizadas da superfície metálica resultando na formação de placas com escavações. No processo de corrosão alveolar verifica-se o aparecimento de sulcos com fundos mais arredondados e frequentemente profundidade menor que seu diâmetro. Apesar do processo de corrosão puntiforme ou por pites ocorrer de maneira localizada caracterizando-se por apresentar pequenas áreas atacadas mantendo parte da superfície metálica praticamente intacta, forma cavidades com profundidade superior ao seu diâmetro tornando o material com este tipo de deterioração mais suscetível a falhas

catastróficas. Para o processo de corrosão filiforme observa-se a deterioração em forma de filamentos muito finos estendendo-se em diferentes direções e sem profundidade. É bastante frequente em superfícies metálicas revestidas com tintas. E por fim, o processo de corrosão intragranular ocorre dentro dos grãos da rede cristalina de materiais metálicos e pode levar o material a fratura pela perda de propriedades quando são aplicados esforços mecânicos (GENTIL, 2007, GALVELE, 1983, STEPHAN WOLYNEC, 2003).

Os diferentes tipos de deterioração por corrosão podem ocorrer em estruturas em serviço e em diferentes meios como, atmosférico, solo, saís fundidos na água do mar ou induzida por microorganismos. Estes fatores aliados a presença de oxigênio podem criar localmente condições corrosivas que agravam a deterioração do material.

2.2.3. EFEITO DO MEIO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Em ambiente marinho, a corrosão ocorre principalmente, pela presença de gases como CO_2 , H_2S , microorganismos e uma quantidade apreciável de cloretos dissolvidos na água do mar. O CO_2 e H_2S dissolvidos na água são alguns dos principais causadores da corrosão e conseqüente deterioração de equipamentos e instalações industriais, pois irão reagir com a água do mar formando ácidos e provocarão a redução do pH do ambiente aumentando assim a taxa de corrosão (DEBARBADILLO; MANNAN, 2012).

O CO_2 no estado gasoso não é prejudicial, porém quando dissolvido em solução aquosa torna-se extremamente perigoso devido ao aumento taxa de corrosão. A corrosão pela presença de CO_2 apresenta-se de duas formas principalmente: por pites e do tipo mesa (tipo de corrosão localizada que ocorre em condições de fluxo moderado onde a camada protetiva se forma, mas é instável) (KERMANI, 2003).

O H_2S , assim como o CO_2 no estado gasoso, não é prejudicial, mas em contato com a água oferece risco para os equipamentos. Quando dissolvido em água o H_2S forma um ácido capaz de fornecer ions H^+ , provando a diminuição do pH e conseqüente a deterioração por corrosão (KERMANI, 2003).

A água salgada é usada por muitas indústrias como óleo gás e geração de energia, em aplicações, para fins de arrefecimento, mas também é usado para combate a

incêndios, injeção de água para prospecção de petróleo em águas profundas, e usinas de dessalinização. Os íons cloreto presentes na água do mar, conforme Tabela 2.7, tornam-se esta água mais corrosiva que a água doce em função da maior condutividade elétrica e do poder de penetração dos íons cloreto através de filmes na superfície do metal. A taxa de corrosão é controlada pela presença de cloreto, disponibilidade de oxigênio e a temperatura. O teor de cloreto de 3,5% na água do mar produz deteriorações severas pois a solubilidade do oxigênio é reduzida com o aumento da concentração de sal (ROBERGE, 2008).

Tabela 2.7: Concentração média dos íons e moléculas mais abundantes na água do mar (35% de salinidade, densidade 1,023g/mL a 25°C). (Adaptado de ROBERGE, 2008).

Espécies	Concentração	
	mmol ⁻¹ kg ⁻¹	g ⁻¹ kg ⁻¹
Na ⁺	468,5	10,77
K ⁺	10,21	0,34
Mg ⁺²	53,08	1,29
Ca ⁺²	10,28	0,41
Sr ⁺²	0,9	0,01
Cl ⁻	545,9	19,35
Br ⁻	0,84	0,07
F ⁻	0,07	0,001
HCO ₃ ⁻	2,3	0,14
SO ₄ ⁻²	28,23	2,71
B(OH) ₃ ⁻	0,42	0,03

Na indústria de óleo e gás, componentes da broca de perfuração estão em contato com o fluido de perfuração durante o serviço. Lamas à base de água são geralmente usadas para a perfuração geotérmica. A maioria dessas lamas são misturas de argila bentonítica com água e adição de alguns íons cloreto (ASME, 2004). Polímeros também podem estar presentes nesta lama à base de água, a partir de água ou de adições de sais para ajustar algumas de suas propriedades. Os sais típicos encontrados nesses fluidos são o cloreto de magnésio (MgCl₂), cloreto de cálcio (CaCl₂), cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl), ou misturas deles (KLAPPER; STEVENS, 2014).

Portanto, dependendo da profundidade dos poços e da severidade do ambiente, a liga 718 pode ser usada para fabricação de componentes da coluna de perfuração. E, casos de corrosão por pites neste meio são comuns e, os pites podem tornar-se sítios precursores de trinca na corrosão sob tensão, por exemplo. Porém, isto pode ser evitado

mantendo o pH da lama de perfuração, geralmente, entre 8 e 11 por adição de compostos alcalinos que constitui o método tradicional de proteção contra a corrosão em serviço. No entanto, pH's mais baixos, com valores críticos não podem ser descartados (KLAPPER; STEVENS, 2014, MCCOY; HEREFORD; PUCKETT, 2002). Assim, o monitoramento de propriedades de corrosão de ligas expostas a meios cada vez mais severos torna-se fundamental para determinar os parâmetros de corrosão a partir de ensaios eletroquímicos capazes de avaliar a resistência à corrosão e aumentar a vida útil de componentes para indústria.

2.2.4. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Os ensaios eletroquímicos consistem em técnicas criadas a fim de compreender o comportamento de corrosão dos materiais em geral. Tem por objetivo mensurar a resistividade de um material a certos ambientes e submetidos a variadas correntes e/ou voltagem aplicada sobre o mesmo. As técnicas mais comuns são espectrometria de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica, polarização potencioestática ou cronoamperometria, entre outras. No presente trabalho foram utilizadas polarização potenciodinâmica e polarização potencioestática ou cronoamperometria.

2.2.4.1. ENSAIO DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

A polarização potenciodinâmica é usada para obtenção de curvas de polarização onde é realizada a varredura contínua do potencial. Para sua realização é necessária uma célula eletroquímica onde é colocada a solução, o eletrólito, um contra eletrodo (eletrodo pelo qual passa a corrente fornecida pelo potencioestato), um eletrodo de trabalho (amostra do metal responsável por receber o fluxo de elétrons enviado pelo contra eletrodo) e um eletrodo de referência de acordo com a Figura 2.23 (SILMAN, 2008).

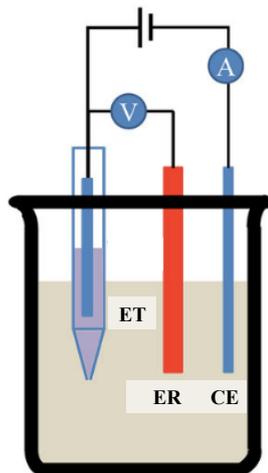


Figura 2.23: Representação esquemática de uma célula eletroquímica, onde ET – Eletrodo de trabalho, ER - Eletrodo de referência e CE- Contra eletrodo. (Adaptado de DENG, 2014).

Através da técnica de polarização é possível impor ao eletrodo de trabalho o potencial desejado em relação ao eletrodo de referência, em meios com condutividade de moderada a alta e medir a corrente de polarização, além de registrá-la em função do potencial. Fontes externas de potencial, como potenciostato, são utilizadas para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial diferente do de corrosão (WOLYNEC, 2003; GENTIL, 2007).

O método de polarização cíclica consiste em partir de um potencial inicial (E_i), variar o potencial do eletrodo com velocidade de varredura (v) constante até um potencial final (E_f) e então retornar, à mesma velocidade, ao valor inicial. A varredura pode ser iniciada tanto no potencial de corrosão (potencial de circuito aberto), estabelecido ao imergir o material na solução, quanto em potenciais onde há predominância de reações catódicas, com valores menores que o potencial de corrosão. Tem por objetivo representar a influência da polarização sobre a densidade de corrente e é obtida através da representação gráfica em diagramas de potencial de eletrodo (E) versus densidade de corrente (i). Mas, como a equação de Tafel é de natureza logarítmica, uma das maneiras mais convenientes de apresentar as curvas de polarização é num diagrama E vs. $\log | i |$ (WOLYNEC, 2003; TICIANELLI & GONZALEZ, 2005).

IN *et al.* (1995) estudaram o mecanismo de resistência à corrosão por pites na liga de níquel 600 como fundida, comparado a liga de níquel 600 recoberta com filme

de TiN em solução de NaCl 0,01M, em meio desaerado a 100°C. Este filme foi depositado na liga 600 pelo método de deposição de vapor químico assistido por plasma (PACVD) que permite a deposição de um filme de boa qualidade em baixa temperatura. A Figura 2.24 apresenta a curva de polarização potenciodinâmica anódica resultante para as amostras e verifica-se que a corrente de passivação para amostra recoberta com filme de TiN possui densidade de corrente passivação na ordem de $10^{-3} \mu\text{A}/\text{cm}^2$, muito menor que para liga 600, como fundida, que possui densidade corrente passivação na ordem de $10^{-1} \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Assim, a amostra com filme de TiN torna-se mais resistente à corrosão por pites que a liga 600, pois seu potencial de corrosão (E_{corr}) e potencial de pite (E_p) são mais nobres. As seguintes regiões estão representadas na Figura 2.24:

- 1) Região catódica: localiza-se em potenciais abaixo do potencial de corrosão (E_{corr}), onde a taxa de dissolução de metal é baixa, devido à predominância de reações catódicas.
- 2) Região anódica: Com o aumento do potencial, ocorre a reversão de corrente. A densidade de corrente cresce com o aumento de potencial, caracterizando uma faixa onde há ocorrência de corrosão.
- 3) Região anódica transpassiva: Observa-se um aumento na densidade de corrente, onde é observado o potencial de pite E_p , em valores inferiores ao potencial região anódica transpassiva causado pela desestabilização do equilíbrio em função da quebra da película passiva.

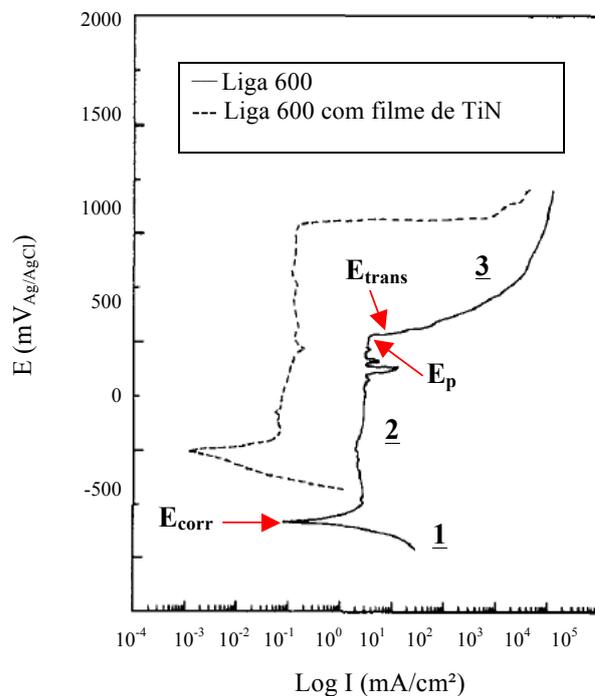


Figura 2.24: Curva de polarização anódica da liga de níquel 600, como fundida comparado a liga de níquel 600 recoberta com filme de TiN em solução de NaCl 0,01M, em meio desaerado a 100°C. (Adaptado de IN *et al.*, 1995).

2.2.4.2. ENSAIO DE CRONOAMPEROMETRIA

Esta técnica consiste numa varredura potencioestática que começa com um potencial inicial fixo. A corrente flui como um resultado do potencial aplicado e registra a densidade de corrente em função do tempo de aplicação do potencial. Experiências potencioestáticas podem ser utilizadas para determinar os coeficientes de difusão de materiais dissolvidos numa solução, para medir os potenciais de passivação ou repassivação potenciais e avaliar técnicas anódicas e catódicas de proteção. É muito utilizada, por exemplo, para determinar a resistência à corrosão por pites, muitas vezes utilizando o potencial de pite obtido através da curva polarização potenciodinâmica (WOLYNEC, 2003).

CALIARI *et al.* (2014) estudaram a resistência à corrosão por pites da liga de níquel 718 após duplo envelhecimento composto por duas etapas, em solução 3,5%

NaCl, a temperatura ambiente e pH 6,05. Testes de cronoamperometria foram realizados para determinar o potencial de pite. A curva representada na Figura 2.25 mostrou que a liga de níquel 718 como recebida apresenta potencial de pite E_p ($1,21 \pm 0,03$)V enquanto a amostra que sofreu duplo envelhecimento teve um E_p de ($1,13 \pm 0,01$)V. Portanto, quando o pite começa a se formar na amostra como recebida, a taxa de corrosão é maior. A corrente de corrosão por pite da condição como recebida é 6 vezes maior ($\sim 0,15$ mA) do que a envelhecida ($\sim 0,025$ mA) apesar do potencial de pite ser maior para amostra como recebida. A resistência à corrosão por pite inferior na amostra como recebida está atribuída provavelmente à área dos contornos de grãos por unidade de volume maior que para amostra com duplo envelhecimento. Além disso, após duplo envelhecimento a amostra possui maior resistência à corrosão devido à maior capacidade de formar uma camada protetora de óxido.

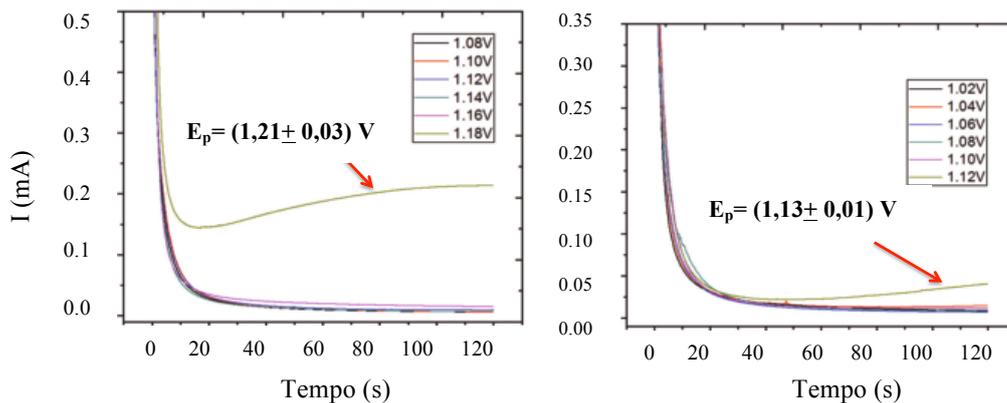


Figura 2.25: Resultados dos testes de cronoamperometria em solução 3,5% NaCl, realizados para as amostras da liga de níquel 718 como recebida e após duplo envelhecimento composto por duas etapas. Etapa 1: Solubilização por 1095°C durante 1 hora com resfriamento ao ar. Etapa 2: Aquecimento a 955°C/ 1 hora /resfriamento ao ar + aquecimento a 720°C/ 6,5 horas/ resfriamento no forno + aquecimento a 720°C/ 1,5 horas + resfriamento no forno seguido de aquecimento a 620°C/ 8 horas e resfriamento ao ar. (Adaptado de CALIARI *et al.*, 2014).

Portanto, para aplicações industriais onde componentes ou equipamentos estão sujeitos à deterioração pela ação química ou eletroquímica do meio, é primordial que os materiais cumpram requisitos que resistam à ação degradante do meio corrosivo, mantendo as propriedades mecânicas e as características de fabricação. Assim, as ligas de níquel, são de grande interesse em aplicações que necessitam de excelentes características de resistência à corrosão nos diversos ambientes agressivos e elevada resistência ao desgaste (ASM, 1993a, DONACHIE, 2002).

2.2.5. CORROSÃO NAS LIGAS DE NÍQUEL

O níquel, o elemento majoritário destas ligas, é um metal resistente à corrosão, muito versátil, encontrando muitas aplicações úteis na indústria. Antes da década de 1950 a escolha de ligas resistentes à corrosão aquosa era muito limitada. Na segunda metade do século XX houve um crescimento no desenvolvimento de novas ligas de níquel resistentes à corrosão, principalmente devido à excelente compatibilidade metalúrgica de níquel com os vários elementos de liga devido a sua solubilidade, tais como Nb, Mo, W e Ta. As melhorias no processo de fusão e inovações de processo termo-mecânico ao longo de sua origem, e uma melhor compreensão fundamental do papel desses elementos de liga e sua metalurgia física foram fatores importantes para o desenvolvimento de ligas de níquel resistentes à corrosão. Porém, para controle e prevenção desta deterioração é primordial compreender o processo de corrosão nas ligas de níquel.

As ligas de níquel são amplamente conhecidas pela excelente resistência à corrosão em uma grande variedade de meios corrosivos. Mas, em função dos inúmeros tipos de corrosão, diferentes fatores como o meio, temperatura, pH, presença de inibidores ou aceleradores, dentre outros, podem influenciar na taxa de ataque. O meio corrosivo é sem dúvida o mais importante entre os demais pois atua diretamente no fenômeno da corrosão. A grande dificuldade na análise dos processos corrosivos é que muitos destes fatores interagem de forma bastante complexa (DEBARBADILLO; MANNAN, 2012; DELEUME et al., 2008; SILMAN, 2008, *Special Metals*, 2000).

Dentre os principais tipos de corrosão às quais estão sujeitas as ligas de níquel tem-se a corrosão por pites, bastante comum em indústrias petroquímicas. Embora os pites possam surgir por várias causas, certos tipos de substâncias químicas, principalmente sais, e em particular cloretos, são reconhecidamente destacados como formadores de pites. A grande problemática em relação à presença de cloretos é que eles são capazes de destruir a camada passivadora formada por óxido de cromo, penetrando para o interior do material e deixando-o exposto. A adição de molibdênio às ligas de níquel contribui para aumentar a resistência a esse tipo de ataque (ASM, 1993; KLAPPER *et al.*, 2014).

No estudo de DEEN *et al.* (2012) na liga 600, recozida de acordo com a norma ASTM B166, mostraram a implantação de íons de ítrio obtidos a partir de uma fonte de íons negativos de pulverização de céscio (SNICS) usando o processo *Pelletron Accelerator* para modificar a superfície. Testes de polarização foram realizados para avaliar a tendência à corrosão por pites. De acordo com a Figura 2.26, a densidade de corrente passiva diminuiu após a implantação de ítrio e seu valor varia entre 4,54 e 15,11mA/cm² antes de se aproximar ao potencial de pite (Ep), devido à quebra do filme passivo. No caso da liga pura, um comportamento de corrosão metaestável é observado após uma região estreita de passivação (de 212,7mV a 22,53mA/cm²) com flutuações de corrente repentinas e pequenas mudanças de potencial. Por isso, à tendência a nucleação de pites na liga 600 torna-se mais severa. A presença de fase γ e carbetos nos contornos e no interior do grão na liga pura, também permitem a nucleação de pites. Já na liga 600 com implantação de ítrio, apesar da presença de fase γ e carbetos nos contornos e no interior do grão, a formação do filme passivo nos contornos de grão é evidenciado pela presença do óxido estável YCrO₃ inclusive no interior do grão reduzindo a tendência a formação de pites.

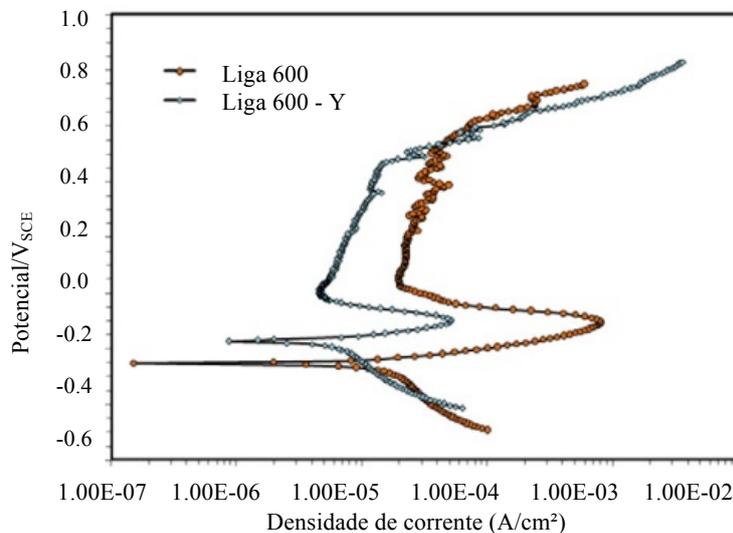


Figura 2.26: Curva de polarização anódica em 0,1% NaCl (pH 3). (Adaptado de DEEN *et al.* 2012).

2.2.6. MECANISMOS DE CORROSÃO NA LIGA 718

A presença de elementos de liga como cromo e alumínio e a formação dos seus respectivos óxidos estáveis, promove a passivação de superfícies da liga 718, atribuindo

a característica de resistência à corrosão. Metais que formam camadas passivas são susceptíveis à corrosão por pites. Este tipo de corrosão inicia devido à ruptura da película de passivação, geralmente em defeitos como inclusões, discordâncias, contornos de grãos ou outras interfaces na presença de íons cloreto ou outros meios. A liga 718 torna-se suscetível a corrosão sob tensão em poços de petróleo por exmplo, onde fatores como temperatura e pressão aliados à presença de H₂S ou íons cloreto necessitam de materiais mais resistentes. Assim, os principais mecanismos que afetam a liga 718 são corrosão por pites e corrosão sob tensão (Special Metals, 2000). Porém, no presente trabalho não será aprofundado o mecanismo de corrosão sob tensão.

2.2.6.1. CORROSÃO POR PITES

A corrosão por pites é do tipo de localizada que se caracteriza pelo ataque de pequenas áreas de uma superfície metálica que se mantém praticamente intacta. Geralmente ocorre em superfícies expostas em meios com elevada concentração de cloretos e atmosferas marinhas, originando cavidades na superfície da peça (SILMAN, 2008). De acordo com ASTM G46-97 (1999), os pites podem ter diferentes características sendo profundos e estreitos ou extensos e superficiais entre outras como representado na Figura 2.27.

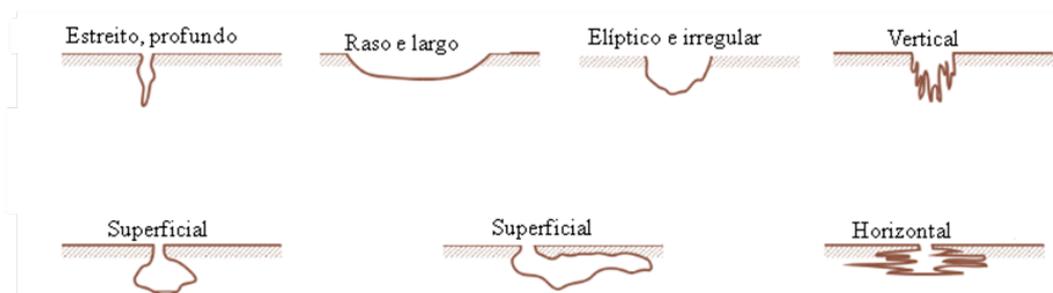


Figura 2.27: Representação esquemática das principais características dos pites. (Adaptado de ASTM G46-97, 1999).

Este processo consiste na nucleação de pites na superfície passiva do metal e crescimento dos pites. A nucleação do pite se dá pela ruptura do filme protetor (passivo) na superfície da peça metálica promovida geralmente por íons Cl⁻, gerando a dissolução dos sítios ativos deste. O crescimento é dado pela dissolução do metal de base pela

solução contida no interior do pite. Após o início do pite, seu crescimento se dá pelo processo autocatalítico no qual os produtos de corrosão no fundo do pite são responsáveis para que este continue a crescer. A propagação do pite envolve a dissolução do metal pela reação anódica no fundo do pite e o balanceamento pela reação catódica na superfície adjacente. O aumento da concentração dos íons M^{n+} dentro do pite resulta na migração dos íons Cl^- para manter a neutralidade. O cloreto metálico formando (MCl) é hidrolisado pela água, formando o hidróxido metálico e ácido (SEDRIKS,1996).

A corrosão ocorre num dado meio em potencial de eletrodos iguais ou superiores conhecido como potencial de pite (E_p). Através do valor deste potencial, assim como conhecendo a dependência deste com as diversas variáveis do metal e do meio, torna-se possível estudar a suscetibilidade à corrosão localizada. O mesmo pode ser determinado através de técnicas de polarização eletroquímica, sendo as mais comuns as técnicas de polarização potenciodinâmica e a cronoamperometria (KLAPPER, 2014).

KLAPPER; STEVENS (2014) estudaram a suscetibilidade a corrosão por pites na liga 718 simulando componentes para exploração ultraprofunda na área de óleo e gás. Técnicas de polarização potenciodinâmica cíclica e cronoamperometria foram usadas para avaliar o efeito da temperatura, pH e concentração de cloreto na corrosão por pites. As amostras analisadas foram solubilizadas a $1030^\circ C$ por 2 horas seguido de duplo envelhecimento a $760^\circ C$ e $650^\circ C$. Os testes foram conduzidos em meio desaerado e soluções variando o pH de 6 a 10 bem como a concentração de cloreto (0,5M para 0,4M) a temperatura ambiente e a $150^\circ C$. Foram utilizados três eletrodos convencionais onde o eletrodo de referência é composto pelo sistema Ag /AgCl em solução saturada de KCl, já o contra eletrodo consiste num óxido de titânio (TiO) recoberto com titânio. As medidas a $150^\circ C$ foram realizadas de forma controlada em autoclave usando o sistema Ag /AgCl em solução saturada de KCl como eletrodo de referência para aplicações em alta temperatura. Os resultados mostraram que a liga 718 é mais suscetível à corrosão por pites em ambientes altamente salinos a $150^\circ C$. Em 2.28 a) e b), observa-se a presença de pites menos profundos e carbetos alinhados, já em 2.28 c) a imagem mostra pites com maior profundidade. Potenciais de pite mais baixos a $150^\circ C$ foram determinados em ambientes de pH quase neutro contendo 4M Cl^- . Além disso, a capacidade de formação de camada passiva é inferior em ambientes alcalinos quando

em comparação com o comportamento passivo estável observada em soluções quase neutras. Isto ocorre devido ao aumento da densidade de corrente passiva com o pH. No entanto, o pH elevado foi observado tendo-se em um efeito positivo sobre o potencial de resistência à corrosão do material em ambientes altamente alcalinos a 150°C como mostra a Tabela 2.8.

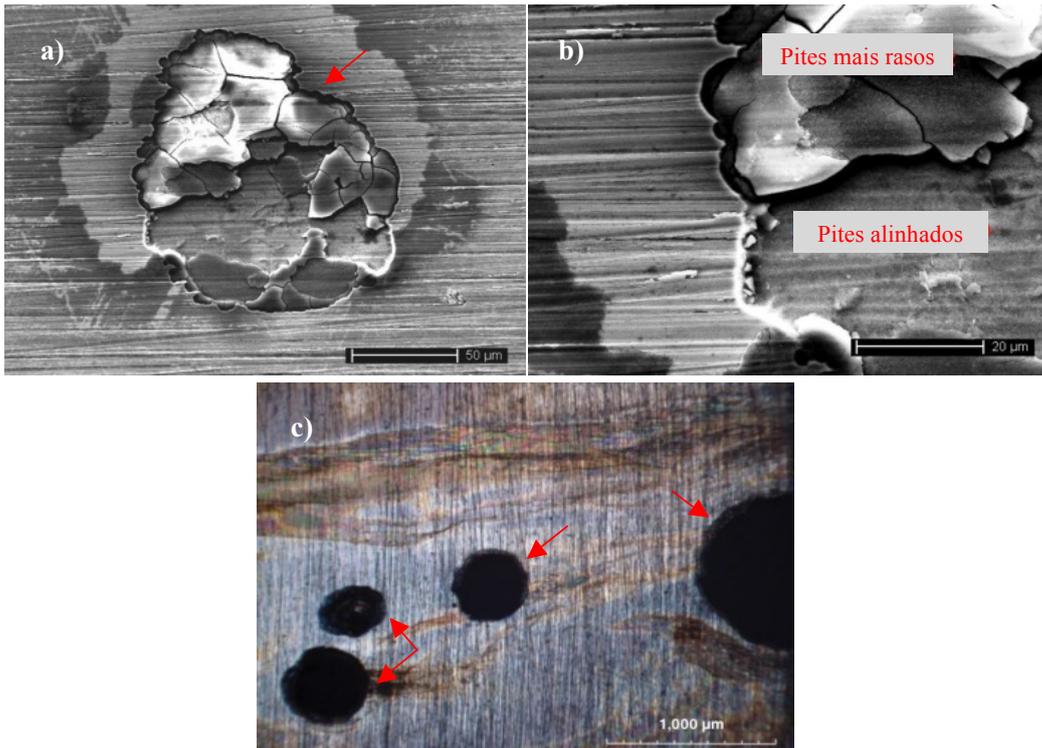


Figura 2.28: a) e b) Micrografia obtida por MEV da superfície da amostra após teste de polarização numa solução tampão com pH 6, concentração 0.5M de Cl^- a temperatura ambiente mostrando pites alinhados e pouco profundos e, em c), Detalhes dos pites formados após teste de polarização numa solução tampão com pH 6, concentração 4M de Cl^- a 150°C. (Adaptado de KLAPPER; STEVENS 2014).

Tabela 2.8: Parâmetros eletroquímicos obtidos para as condições de ensaio. (Adaptado de KLAPPER; STEVENS 2014).

pH	Temperatura (°C)	Cl^- (M)	$E_p/E_{\text{trans.}}$ (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
6	22 (TA)	0,5	$1,397 \pm 6$	0,04
		4,0	$1,359 \pm 6$	0,04
	150	0,5	373 ± 19	0,07
		4,0	118 ± 20	0,06
10	22 (TA)	0,5	$1,012 \pm 13$	2
		4,0	$1,046 \pm 35$	2
	150	0,5	656 ± 3	12
		4,0	436 ± 19	10

2.2.6.2. CORROSÃO SOB TENSÃO

Segundo o CORROSION RESISTANT ALLOYS (2007), materiais altamente tensionados, como, os deformados a frio ou endurecidos por precipitação, são sujeitos à trincamento por corrosão sob tensão quando utilizados em meios típicos de exploração em águas profundas e na indústria nuclear, isto ocorre devido à presença de elementos corrosivos como H₂S e cloretos. As ligas que apresentam resistência a este tipo de deterioração são geralmente aquelas que apresentam alto teor de níquel.

Na indústria nuclear, reatores de água pressurizada (“*pressurized-water reactors – PWRs*”) e reatores de água fervente (“*boiling water reactors – BWRs*”), possuem componentes como parafusos, molas, grades espaçadoras e vigas fabricados com liga 718. Estes materiais requerem alta resistência mecânica, resistência à relaxação e à corrosão. Porém, relatos feitos pelo Instituto de Pesquisa de Energia Elétrica mostram que falhas em molas ocorreram por corrosão sob tensão e por fadiga. Este componente deve ser substituído periodicamente e sua falha não representa um problema de segurança (GOLENISCHEVA, 2014).

A corrosão sob tensão é um dos principais mecanismos que gradativamente introduz danos em componentes ou estruturas, modificando suas características de acordo com o tempo de operação. A suscetibilidade à corrosão sob tensão depende de fatores como: composição química, microestrutura, processo de fabricação e tratamento térmico sofrido pelo material. O tamanho de grão e a presença e localização de inclusões e precipitados são também variáveis relevantes na avaliação da resistência de materiais a este fenômeno (GALVELE, 1983).

O uso da liga 718 para tais aplicações é justificado por altas propriedades mecânicas e sua excelente resistência à corrosão sob tensão em condições hostis de serviço. Seu excelente comportamento é devido à formação de precipitados coerentes da fase γ' (Ni₃Nb) associados a uma menor fração em volume de precipitados da fase γ' (NiAl), durante o tratamento térmico de envelhecimento bem como o efeito da adição de elementos de liga.

2.2.7. EFEITOS DOS ELEMENTOS DE LIGA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS DE NÍQUEL

Os pites podem também surgir por várias causas, em outros meios e tipos de sais, o cloreto em particular, destaca-se como formador de pites. A grande problemática em relação à presença de cloreto é que eles são capazes de destruir a camada passivadora formada por óxido de cromo, penetrando no interior do material e deixando-o exposto. A adição de elementos de liga pode contribuir para aumentar a resistência a esse tipo de deterioração em meio aquoso (DEBARBADILLO; MANNAN, 2012; SILMAN, 2008).

O alumínio, ao supersaturar a solução sólida, promove precipitação da fase γ' (Ni_3Al). A precipitação dessa fase eleva a resistência mecânica da liga. Deve-se considerar a formação de Al_2O_3 , que melhora a resistência à corrosão. O cromo além de promover endurecimento por solução sólida age benéficamente aumentando a resistência à corrosão localizada, já que o filme passivador formado por Cr_2O_3 impede o avanço dos átomos de oxigênio em difusão. O silício pode estar presente em teores abaixo de 0,4%, por problemas de soldabilidade, e quando presente tem efeito desoxidante. Em quantidades bem reduzidas promove aumento da resistência à corrosão sob altas temperaturas. O molibdênio além de promover o endurecimento em solução sólida, é responsável por aumentar a resistência à corrosão localizada e a resistência a corrosão sob tensão em presença de cloreto (TANCRET *et al.*, 2003, SILMAN, 2008).

2.2.8. EFEITO DE FASES PRESENTES NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO NAS LIGAS DE NÍQUEL

A influência negativa da fase δ na resistência à corrosão sob tensão na liga 718 já é conhecida em muitos estudos. GOLENISHCHEVA *et al.* (2014) revelaram que a fase δ possui um efeito deletério no comportamento de resistência à corrosão da liga 718, em meio de 8 a 21g/l (0,8 a 2,1%) de NaCl, com a temperatura variando de 40 a 80°C. Para obter diferentes microestruturas as amostras foram envelhecidas a 760°C durante 8 horas (amostra A) e a 870°C (amostra B), respectivamente, seguido por resfriamento ao ar. Nota-se na Figura 2.29 que a amostra B, em relação à amostra A é caracterizada pela grande quantidade de precipitação de fase δ .

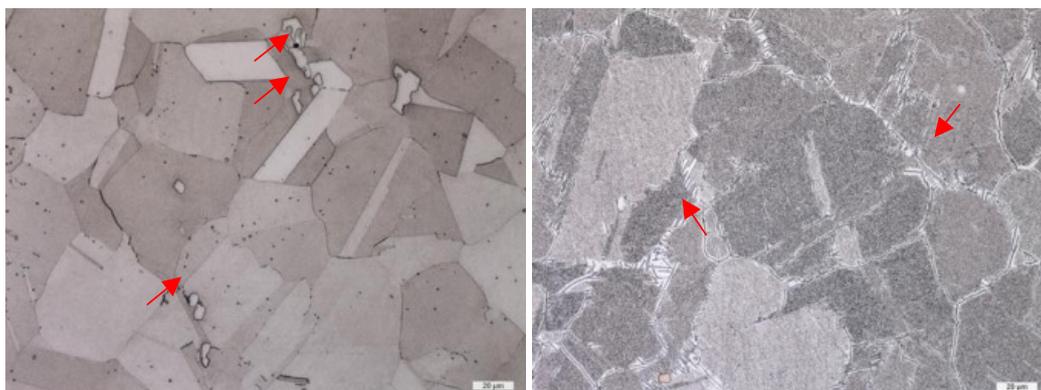


Figura 2.29: Micrografias resultantes dos tratamentos de envelhecimento que mostram a precipitação de fase δ nas amostras a) Envelhecida durante 8 horas a 760 ° C; b) Envelhecida durante 8 horas a 870 ° C. (Adaptado de GOLENISHCHEVA *et al.* 2014).

Porém, o efeito da fase δ também pode ser benéfico para resistência à corrosão da liga 718. (VALLE, 2014) estudou efeito da microestrutura no comportamento da corrosão da liga 718. As amostras foram submetidas à tratamentos térmicos de solubilização a 1050°C por diferentes tempos com resfriamento em água. Em seguida, foram realizados envelhecimentos a 800°C por 6, 14 e 24 horas, com têmpera em água, nas amostras com e sem solubilização prévia. Resultados mostraram a precipitação de diferentes frações volumétricas de fase δ . Os testes de polarização em meio de 25% NaCl com polarização anódica a temperatura ambiente mostraram que a presença das fases γ'' e δ aumentam a resistência à corrosão, devido à formação de um filme de passivação, o qual protege a superfície da liga 718. As Figuras 2.30 a) e 2.30 b) mostram a curva de corrente versus tempo da amostra na condição solubilizada a 1050°C por 1 hora resultante do ensaio de cronoamperometria num potencial fixo de 1,3 V, com variação do tempo de ensaio de 2600 e 5600 segundos onde verifica-se que ocorre o aumento da corrente ao longo do tempo com maior intensidade de pites como observado na Figura 2.32 a). Além disso, ocorre um alinhamento preferencial dos pites na direção de laminação da liga, porque os carbeto do tipo (Nb,Ti)C, os quais estão alinhados na mesma direção, servem de sítios para a nucleação desses pites de acordo com a Figura 2.32 b). Já a Figura 2.31 mostra a curva de corrente versus tempo da amostra na condição envelhecida a 800°C por 24 horas sem solubilização prévia, num potencial fixo de 1,3 V, no tempo 1200 segundos a corrente aumenta com o tempo e atinge um patamar constante. Na Figura 2.33 a) observa-se macrografia da superfície da amostra resultante do ensaio de cronoamperometria num potencial fixo de 1,3 V, com

tempo de ensaio de 5600 segundos para amostra. Verifica-se que ocorre a formação de um filme escuro e aderente na superfície mesmo com a presença dos carbeto do tipo (Nb,Ti)C, alinhados na direção de laminação da liga de acordo com a figura 2.33 b). Observa-se a ausência de pites, independente da quantidade de fase δ .

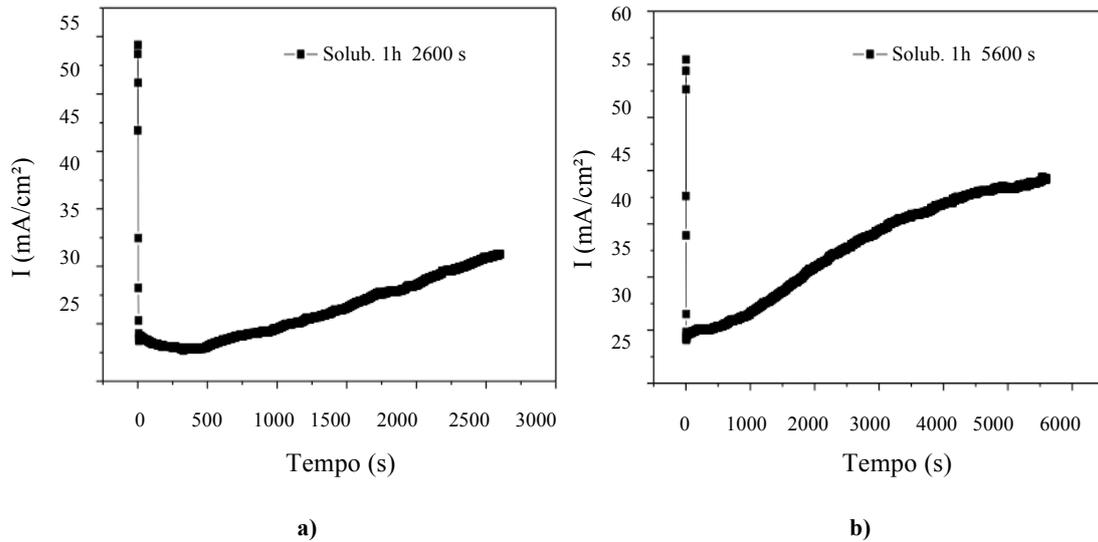


Figura 2.30: Curvas corrente versus tempo (potencial 1,3V) das amostras na condição solubilizada a 1050°C por 1 hora, a) no tempo de 2600 segundos, em b) no tempo de 5600 segundos mostrando aumento marcante da corrente com o tempo. (Adaptado de VALLE, 2014).

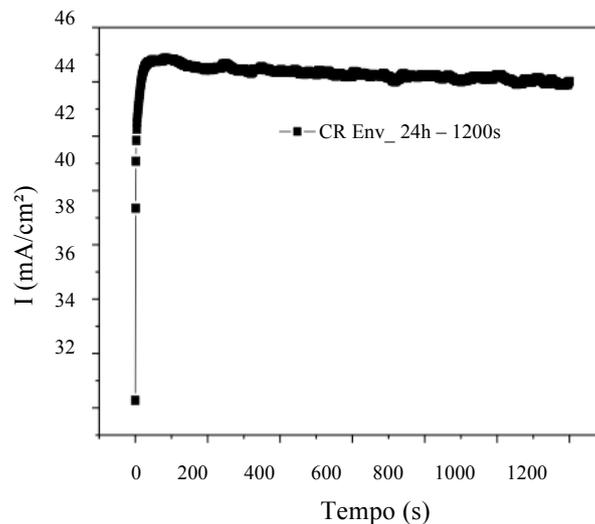
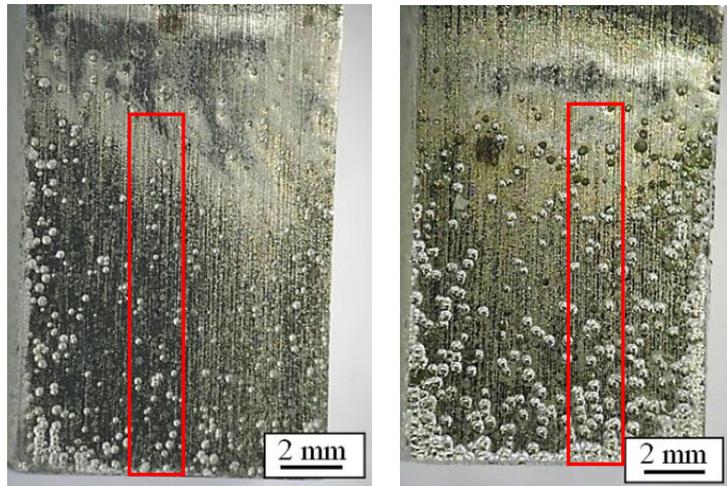
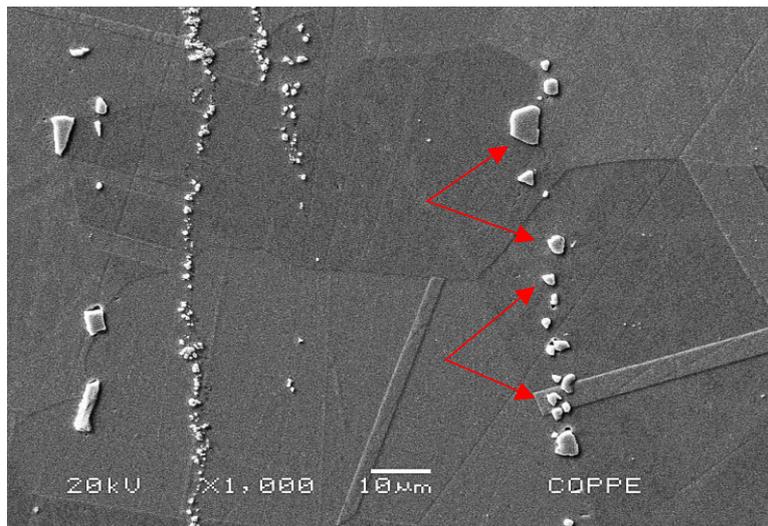


Figura 2.31: Curva corrente versus tempo (potencial 1,3V) da amostra na condição envelhecida a 800°C por 6 horas no tempo de 1200 segundos. (Adaptado de VALLE, 2014).

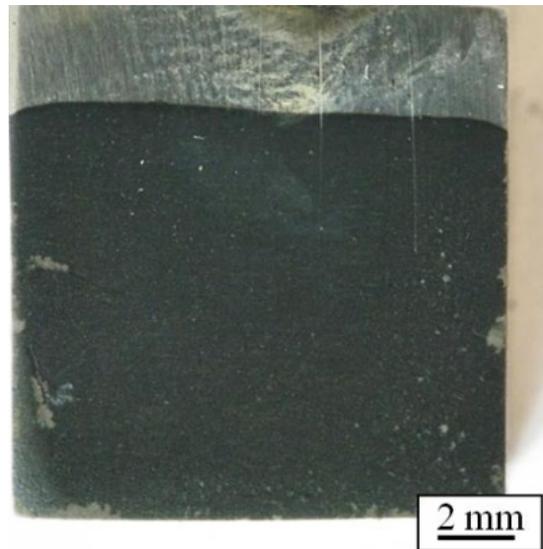


a)

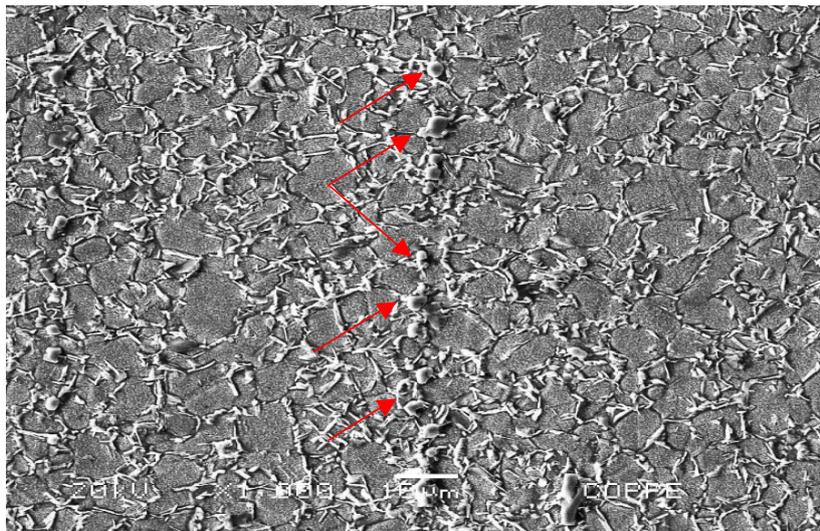


b)

Figura 2.32: a) Macrografias da superfície do material na condição solubilizada a 1050°C por 1 hora, após testes de polarização em 25%NaCl, com potencial fixo de 1,3 V, por a) 2600 segundos e 5600 segundos, mostrando os pites na superfície b) Micrografia de MEV por elétrons secundários mostrando carbeto alinhados. (Adaptado de VALLE, 2014).



a)



b)

Figura 2.33: a) Macrografia da superfície do material na condição de envelhecimento a 800°C por 24 horas (sem solubilização prévia), após 1200 segundos em solução 25%NaCl, com potencial fixo de 1,3 V, mostrando o filme de escuro na superfície, em b) Micrografia de MEV por elétrons retoespalhados mostrando a cadeia de carbeto alinhados. (Adaptado de VALLE, 2014).

CHEN *et al.* (2014) estudaram o efeito do tratamento térmico de envelhecimento após a liga 718 ser submetida à técnica de martelamento na superfície

(“hammer peening”). Os ensaios foram realizados em meio 3,5% NaCl em meio aerado e a temperatura ambiente. Observou-se redução na resistência ao pite conforme observado na Figura 2.34, em função da presença das fases γ' e γ'' . A técnica de martelamento na superfície, com posterior envelhecimento, mostra a precipitação das fases γ' e γ'' nanométricas, as quais atuam como pequenos catodos na matriz γ da liga, acelerando a corrosão. Portanto, é possível notar que a resistência à corrosão das ligas de níquel depende fortemente da morfologia, do tamanho e quantidade de fases presentes.

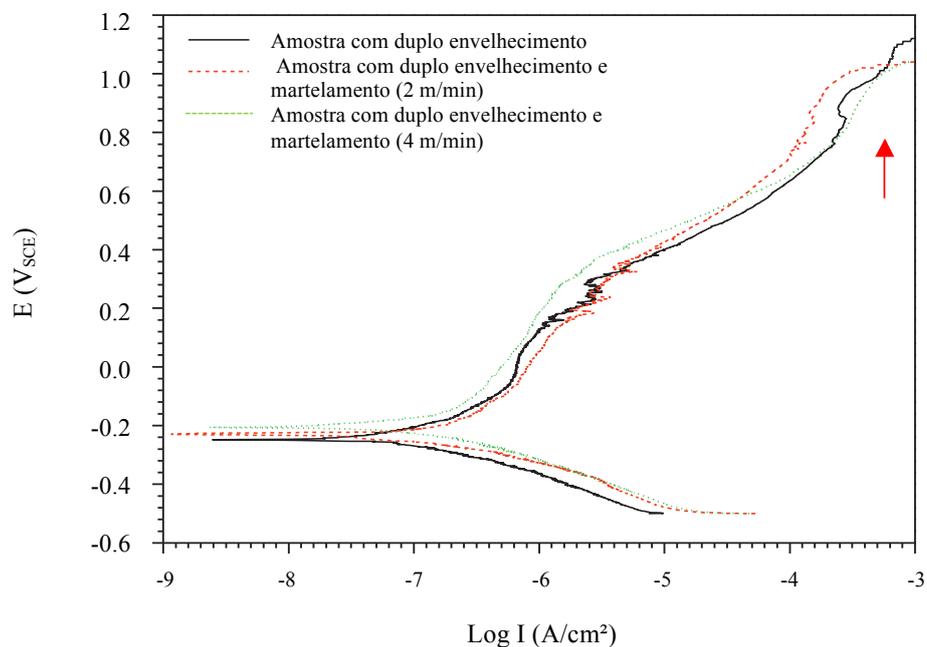


Figura 2.34: Curva de polarização anódica em 3,5% NaCl da liga 718 após tratamentos térmicos de envelhecimento. (Adaptado de CHEN *et al.* 2014).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho constituiu inicialmente na fusão da liga 718 com adição de ítrio em diferentes teores como 0,01%, 0,1% e 1% em peso, denominadas como 0,01% Y, 0,1% Y e 1% Y. Posteriormente os lingotes produzidos sofreram processamento mecânico e foi caracterizado seu desempenho em relação à resistência à corrosão através dos ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica e cronoamperometria. As amostras foram ensaiadas nas condições solubilizada e envelhecida. Medidas de tamanho de grão, e ensaios de dureza foram realizadas para compreender melhor o efeito do ítrio na liga 718.

3.1. MATERIAIS

Foi utilizada uma chapa comercial de liga 718 e o ítrio no estado sólido, com 99,9% de pureza com composições químicas apresentadas nas Tabelas 3.1, e 3.2.

Tabela 3.1: Composição química da amostra comercial da liga de níquel 718 como recebida.

Elemento	Ni	Cr	Fe	Nb	Ta	Mo	Al	Ti
%p	53,7	18,1	18,1	5,15	0,05	3,03	0,47	1,01

Elemento	Co	Mn	Si	B	C	S	P	Cu
%p	0,13	0,24	0,09	0,003	0,053	0,002	0,005	0,006

Tabela 3.2: Composição química da amostra de ítrio como recebida.

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Co	Cr	Mo	Ni
%p	0,006	0,01	0,01	<0,005	0,003	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005

Elemento	V	W	Cu	Ti	Nb	Al	Sn	Fe	Y
%p	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,007	<0,005	0,01	99,9

3.2. MÉTODOS

3.2.1. FUSÃO DAS LIGAS

3.2.1.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para preparação das amostras, uma chapa da liga 718 como recebida, com as dimensões apresentadas na Figura 3.1 a), foi cortada no Laboratório de Preparação de Amostras da COPPE/UFRJ em máquina corte com disco abrasivo nas dimensões 10 x 10 mm conforme a Figura 3.1 b). As amostras de ítrio puro foram cortadas em máquina de corte Isomet em tamanhos diversos para garantir os diferentes teores de ítrio. Os teores de ítrio adicionados estão demonstrados na Tabela 3.3.

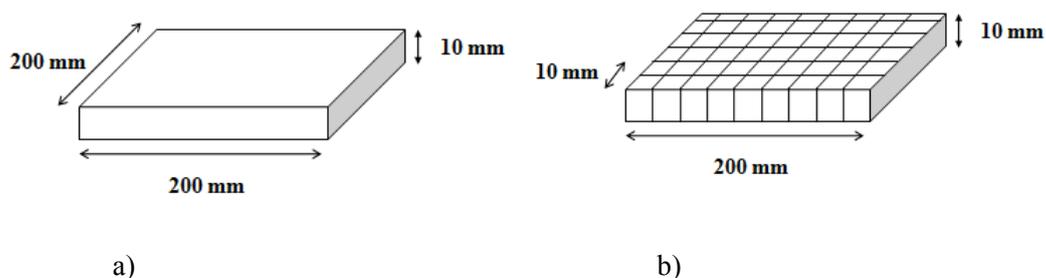


Figura 3.1: a) Liga de níquel 718 como recebida. b) Dimensões do corte realizado na amostra da liga 718.

Tabela 3.3: Teores de ítrio adicionados.

Amostra	0,01% Y	0,1% Y	1% Y
Massa total fundida (g)	101,35	100,88	42,08
Massa de ítrio adicionada (g)	0,02	0,11	0,41
% Y (em peso) adicionado	0,02	0,11	0,97

Em seguida, as amostras da liga 718 foram limpas com lixa de 600 *mesh*, para remoção de rebarba do corte ou qualquer impureza, e depois foi realizada decapagem química seguindo as etapas descritas na Tabela 3.4 para eliminar camada oxidada. Para as amostras de ítrio, como tratava-se de pequenas quantidades, a limpeza foi realizada com lixa de 600 *mesh*.

Tabela 3.4: Procedimento de decapagem química para liga 718.

Componentes da solução	%vol	Etapas	Procedimento	Observação
Ácido Nítrico (HNO ₃) Ácido Fluorídrico (HF) Água (H ₂ O)	23 4 73	Etapa 1	1-Pré aquecer a solução a 52°C.	Pré-aquecer as peças durante a decapagem, e agitá-las levemente para maior efetividade.
		Etapa 2	2- Imergir as peças por 1 a 5 minutos em solução.	
		Etapa 3	3-Lavar em água após remoção do óxido.	

3.2.1.2. FUSÃO

A fusão das ligas foi realizada no forno elétrico a arco, da marca Buhler modelo Generator Vario 400, em atmosfera inerte de argônio comercial no laboratório da COPPE/UFRJ como mostrado na Figura 3.3. O forno consiste numa câmara com um cadinho de cobre resfriado à água e um eletrodo de tungstênio para abertura do arco elétrico.

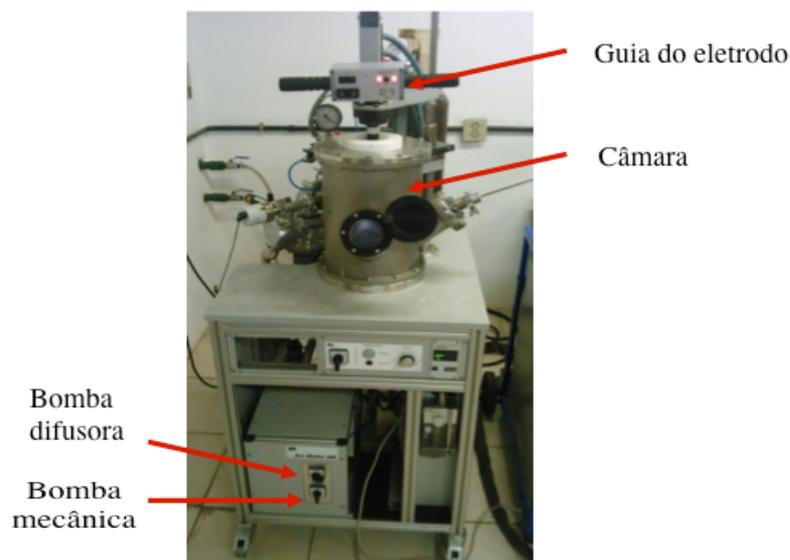


Figura 3.3: Forno de fusão a arco sob atmosfera inerte de argônio com cadinho de cobre resfriado à água.

Para realização da fusão foi necessário garantir que a câmara, o eletrodo e o cadinho estivessem limpos, sem qualquer impureza de fusões anteriores. Após a limpeza e a montagem da carga sólida o forno foi fechado e realizado a purga por três

vezes. O processo de purga é realizado pelas bombas mecânica e difusora. A bomba mecânica atuou na limpeza da câmara e das tubulações e até atingir a pressão de aproximadamente 10^{-2} mbar. Após a última purga, acionou-se a bomba difusora até atingir maiores níveis de vácuo com pressões de aproximadamente 10^{-3} mbar. E para iniciar a fusão, injetou-se argônio até 200 mbar de pressão.

A fusão ocorreu no cadinho de cobre resfriado a água com a abertura do arco entre o eletrodo de tungstênio e um pequeno pedaço de ítrio responsável por capturar o oxigênio da câmara e evitar oxidação da amostra. Para garantir que toda a amostra ficasse homogênea, foi realizada uma fusão e quatro refusões. A corrente aplicada para fusão, fornecida pelo gerador, variou entre 100 a 350A de acordo com a necessidade de aporte térmico para fusão da carga.

Foram fundidas quatro amostras obtendo lingotes de aproximadamente 100g, o primeiro da liga 718 pura (atuando como material de referência) e os outros três com adição de diferentes teores de ítrio como 0,01%, 0,1% e 1% em peso. Em seguida, foram realizadas análises químicas por via úmida na Villares Metals.

3.2.2. TRATAMENTO DE HOMOGENEIZAÇÃO

Após os processos de fusão e refusão, as amostras foram submetidas a tratamento térmico de homogeneização a 1050°C por 2 horas com resfriamento em água com o objetivo de dissolver a fase de Laves. Este tratamento foi realizado no laboratório TERMIC da COPPE/UFRJ, utilizando o forno Carbolite CWF 13/23.

3.2.3. TRATAMENTOS TÉRMICOS

A etapa seguinte consistiu na simulação de tratamento térmico para indústria do petróleo de acordo com os valores especificados na norma (API 6A 718). Os tratamentos térmicos também foram realizados no laboratório TERMIC da COPPE/UFRJ, utilizando o forno Carbolite CWF 13/23.

O tratamento de recozimento /solubilização foi realizado a 1050°C durante 1 hora com resfriamento em água. O tratamento de envelhecimento consistiu em aquecer as amostras, previamente solubilizadas, a 800°C durante 6 horas com posterior

resfriamento em água.

3.2.4. PROCESSAMENTO MECÂNICO

As etapas de laminação, tanto a quente quanto a frio, foram realizadas em um laminador de bancada modo duo/quádruplo reversível de marca FENN, no laboratório TERMIC da COPPE/UFRJ, conforme apresentado na Figura 3.4. Para as etapas de aquecimento e rea aquecimento, foi utilizado um forno marca Carbolite CWF 13/23.



Figura 3.4: Imagem do laminador modo duo/quádruplo reversível de marca FENN da COPPE/UFRJ, utilizado no presente trabalho.

A etapa de laminação a quente iniciou com aquecimento inicial a 1050°C por 30 minutos e consistiu de uma sequência de passes no modo duo do laminador, utilizando-se cilindros de laminação com 134 mm de diâmetro, onde o primeiro passe teve por objetivo reduzir em 15% a espessura e aplainar o lingote que apresentava formato irregular. Em seguida, foi realizado um ciclo de rea aquecimento de 5 ou 10 minutos a 1050°C, sendo que o maior tempo era utilizado quando a amostra era previamente resfriada para medição de sua espessura. O passe seguinte reduziu em 15% a espessura.

A etapa de laminação a frio consistiu de uma sequência de passes no mesmo laminador, onde o primeiro passe teve por objetivo alongar a chapa e o segundo passe estender a mesma para obtenção de uma chapa 30 x 30 mm com redução de espessura de aproximadamente de 5,5 mm para 2 mm para os ensaios eletroquímicos.

3.2.5. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As microestruturas das amostras nas condições solubilizada e envelhecida foram observadas em microscópio eletrônico de Varredura JEOL-JSM modelo 6460LV, FEI Versa 3D DUAL BEAM e VEGA 3LMU com filamento de tungstênio do Laboratório de Microscopia Eletrônica da COPPE/UFRJ. Operando com o MEV, no intuito de identificar as fases presentes, foi utilizado o sistema EDS – Noran System Six – modelo 200.

Para análise, as amostras foram submetidas às etapas de preparação metalográfica nas lixas de 100, 320, 600 e 1200 mesh, seguido de polimento em pasta de diamante de 6, 3 e 1µm para observação em MEV e EDS. Estas técnicas foram empregadas para observar a forma e distribuição de segundas fases, formato dos grãos bem como a presença de carbeto primários na matriz austenítica. Além das observações sem ataque químico, as amostras na condição envelhecida foram submetidas a ataque químico com o reagente glicerégia (10 ml HNO₃ + 10 ml HCl + 3 gotas de Glicerina), por 5 minutos para verificar a precipitação de carbeto e segundas fases. Posteriormente aos ensaios eletroquímicos também foram observadas as superfícies das amostras por microscopia eletrônica de varredura.

3.2.6. MEDIDAS DE TAMANHO DE GRÃO

As medições de tamanho de grão foram realizadas pelo método de Heyn, descrito na norma ASTM E112 (ASTM International, 2004). O método se baseia na contagem dos interceptos das mesmas com os contornos de grão da forma correta. Após a contagem dos interceptos, deve-se dividir o número de interceptos pelo comprimento total da malha para obtenção das medidas de tamanho de grão médio.

Para a realização de medidas do tamanho de grão foi utilizado microscópio ótico Olympus GX-70 do Laboratório de Microscopia Ótica da COPPE/UFRJ. Após a preparação metalográfica descrita no item 3.2.5, as amostras foram submetidas a ataque químico com o reagente glicerégia (10 ml HNO₃ + 10 ml HCl + 3 gotas de Glicerina) por 30 segundos. As medidas foram realizadas utilizando o software Olympus Analysis, tanto para reprodução da malha, quanto para a contagem dos interceptos, sendo esta

última feita de forma manual em cinco diferentes regiões de cada uma das amostras nas condições solubilizada e envelhecida.

3.2.7. ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS

Para os ensaios de microdureza Vickers foi utilizado o microdurômetro ELeitz Wetzlar, com carga 500 g, de acordo com a dureza do material, durante 20 segundos. Nos corpos de prova de aproximadamente 2 mm de espessura, 30 mm de comprimento e 20 mm de largura foram realizadas cinco impressões de microdureza, com a distância de aproximadamente 2 mm entre as impressões para todas as amostras nas condições solubilizada e envelhecida.

3.2.8. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

3.2.8.1. ENSAIO DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

Os ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica foram realizados com o auxílio do potenciostato/galvanostato da marca AUTOLAB, modelo PGSTAT 302N, através da interface com o software NOVA localizado no laboratório LPPM/UEZO. As curvas de polarização foram realizadas nas condições solubilizada e envelhecida.

A etapa de preparação superficial das amostras para os ensaios eletroquímicos consistiu em corte por eletroerosão, até atingir as dimensões aproximadas de 30 x 30 mm. Em seguida, as amostras foram lixadas mecanicamente em politriz de bancada, com lixas de até 600 *mesh*, desgorduradas com acetona, enxaguadas em água destilada e secas ao ar.

Para a obtenção dos ensaios eletroquímicos foi utilizada uma célula eletroquímica convencional com três eletrodos, onde o contra eletrodo era um fio de platina em formato de espiral, o eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e o eletrodo de trabalho, consistiu das amostras da liga 718 nas condições citadas anteriormente, conforme esquema detalhado apresentado na Figura 3.5 a) a e). O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl 3,5 % em peso, em meio aerado, à temperatura ambiente e pH 5,7, a fim de simular as condições encontradas em ambiente marinho. A solução foi preparada a partir de reagentes de

graus químicos analíticos e água bi-distilada. O contato da amostra com o eletrólito é feito através de um orifício na célula eletrolítica de área $2,864 \text{ cm}^2$. A vedação entre a amostra e o suporte foi feita por um anel de vedação de seção quadrada. Os valores de potencial neste trabalho foram sempre apresentados em relação ao eletrodo de calomelano saturado.

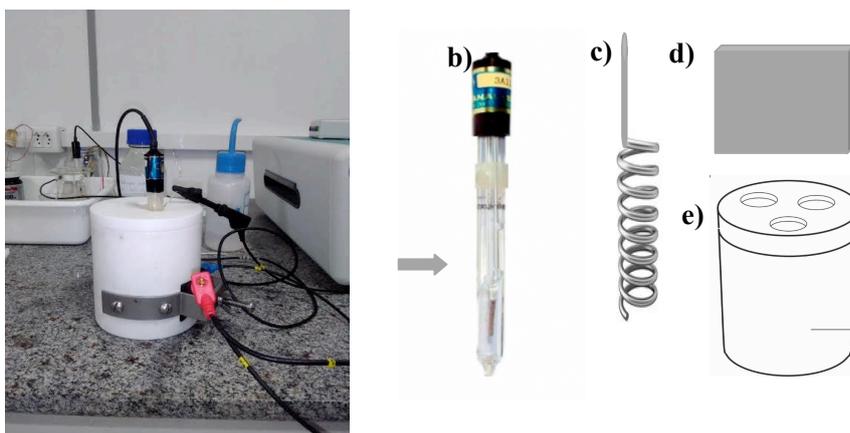


Figura 3.5: a) Célula eletroquímica e esquema de eletrodos utilizados no ensaio de polarização potenciodinâmica, em b) Eletrodo de referência de colomelano saturado, em c) contraeletrodo de fio de platina, em d) eletrodo de trabalho e, em e) desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada.

Antes da realização dos ensaios de polarização, a evolução do potencial de circuito aberto foi medido por uma hora. As curvas de polarização foram obtidas numa faixa de potencial entre -400 a 1600 mV no sentido anódico, com uma velocidade de varredura de 1 mV/s . Ao final da polarização, os corpos-de-prova foram lavados e secos. Os ensaios foram repetidos até garantir reprodutibilidade dos resultados.

3.2.8.2. CRONOAMPEROMETRIA (CORRENTE X TEMPO)

O ensaio de cronoamperometria fornece a resposta da corrente em função do tempo, quando da aplicação de um potencial fixo na amostra. A cronoamperometria foi realizada após a avaliação das curvas de polarização. Este ensaio tem por objetivo monitorar o comportamento da densidade de corrente, em função do tempo, a fim de verificar o potencial de pite das amostras. Os ensaios foram realizados nos potenciais de 1200 mV , 1300 mV , 1400 mV e 1600 mV respectivamente durante 1800 segundos, visto que a partir de 1200 mV já foi observado nucleação de pites para as amostras solubilizadas e início da formação de uma camadas apassivadora para amostras envelhecidas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ANÁLISE QUÍMICA

A composição química da amostra da liga 718 e do ítrio puro utilizados para fusão, estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição química da liga 718 e do ítrio (Y) usados para fusão.

Elemento	Ni	Cr	Fe	Nb	Mo	Al	Ti	Co	Mn	Si
Liga 718 (%p)	BASE	18,10	18,10	5,15	3,03	0,47	1,01	0,13	0,24	0,09
Yt puro (%p)	0,000	<0,005	0,010	<0,005	<0,005	0,01	<0,005	<0,005	0,010	0,01

Elemento	C	S	P	Cu	W	V	Y	N	O
Liga 718 (%p)	0,053	0,002	0,005	0,006	-	-	-	-	-
Yt puro (%p)	0,06	0,00	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	99,90	-	-

Na Tabela 4.2 são apresentadas as composições químicas das amostras referência, liga 718, 0,01% Y, 0,1% Y e 1% Y em peso após a fusão.

Tabela 4.2: Composição química das amostras após fusão.

Elemento	Ni	Cr	Fe	Nb	Mo	Al	Ti	Co	Mn	Si
Liga 718 (%p)	BASE	18,05	18,10	4,99	3,07	0,43	1,02	0,32	0,27	0,08
0,01% Y (%p)	BASE	18,10	18,30	5,00	3,00	0,43	0,95	0,32	0,30	0,10
0,1% Y (%p)	BASE	18,00	18,70	5,10	3,10	0,45	1,00	0,30	0,30	0,09
1% Y (%p)	BASE	18,02	18,20	4,95	3,05	0,42	1,03	0,31	0,26	0,07

Elemento	C	S	P	Cu	Y	N	O
Liga 718 (%p)	0,048	<0,001	0,006	0,040	<0,001	0,012	0,002
0,01% Y (%p)	0,051	<0,001	0,007	0,060	<0,005	0,007	0,002
0,1% Y (%p)	0,053	<0,001	0,006	0,050	0,10	0,006	0,001
1% Y (%p)	0,049	<0,001	0,006	0,040	0,63	0,011	0,018

A partir dos resultados da análise química da amostra de referência e das amostras com adição de ítrio, pode-se calcular o rendimento da adição de ítrio para os procedimentos de fusão, e verificar a efetividade do ítrio retido na liga. Para o cálculo do rendimento da adição de ítrio, deve-se considerar em primeiro lugar o valor da massa de ítrio adicionada em cada amostra e a massa total fundida. Calcula-se o percentual de ítrio adicionado, em peso, a partir da Equação 1. Tomando-se como base o valor

percentual em peso de ítrio obtido por análise química em cada liga, o rendimento é calculado através da Equação 2 e os valores dos rendimentos calculados estão representados na Tabela 4.3.

$$\%Y = \frac{m_{\text{ítrio adicionado}}}{m_{\text{total fundida}}} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\%Y_{\text{análise química}}}{\%Y_{\text{adicionado}}} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Tabela 4.3: Os valores do rendimento de ítrio calculado para as amostras após fusão.

Amostra	0,01% Y	0,1% Y	1% Y
Massa total fundida (g)	101,35	100,88	42,08
Massa de ítrio adicionada (g)	0,02	0,11	0,41
% Y (em peso) adicionado	0,02	0,11	0,97
% Y (em peso) da análise química	<0,005	0,10	0,63
Rendimento (%)	<50	91,71	64,95

De acordo com os cálculos nota-se que o rendimento para amostra com 0,01% Y em peso adicionado é baixo em relação às demais adições sendo necessário estimá-lo para um rendimento menor que 50%. Este fato possivelmente relaciona-se com a limitação da técnica de análise química que não foi capaz de quantificar uma quantidade tão pequena de ítrio na amostra 0,01% Y. É importante ressaltar que nas condições experimentais do presente trabalho, o cadinho do forno produz lingotes de aproximadamente 100g apresentando dificuldades na adição de pequenas quantidades de ítrio numa amostra de tamanho reduzido. Outro fator importante a ser considerado, são potenciais segregações que possam ter ocorrido durante a fusão. Estudos de RADHAKRISHNA *et al.* (1997) mostram que a segregação na zona de fusão é um problema comum de estruturas solidificadas e, em ligas fundidas e soldadas, formando regiões concentradas em nióbio. Além disso, essas potenciais segregações podem estar

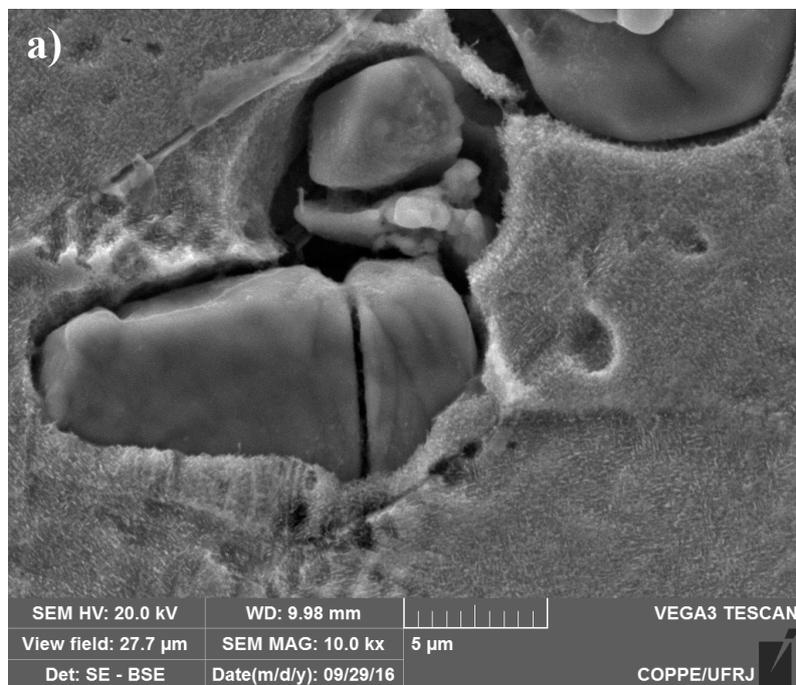
relacionadas com o nióbio pois seu espectro de energia se confunde com do ítrio por possuírem número atômico muito próximos ($Z_Y=39$ e $Z_{Nb}=42$). A partir do diagrama de fases Nb-Y obtido pela *ASM Alloy Phase Diagram Database (ASM Alloy Phase Diagram Database, 2016)*, verifica-se que há uma região de extensa imiscibilidade do ítrio no nióbio e ausência de fases intermetálicas. Já para amostra com 1% Y em peso adicionado nota-se o rendimento inferior a amostra 0,1% Y. A Tabela 4.3 mostra que a liga 1% Y apresenta 180 ppm de oxigênio, enquanto a amostra referência possui 20 ppm, indicando que o ítrio pode ter atuado como elemento desoxidante não se apresentando em solução sólida. Segundo WANG (2008) e XIAO (2000), os elementos terras raras estão entre os mais fortes formadores de óxido e de sulfeto, com base em sua livre energia de formação. E sua utilização na indústria se deve à alta reatividade destes com elementos como oxigênio e enxofre. É importante considerar que no início das fusões realizadas, o zircônio foi utilizado como capturador de oxigênio a fim de maximizar este rendimento de adição, mas a partir do diagrama de Elingham verificou-se que o ítrio puro é mais ávido ao oxigênio por isso optou-se pelo ítrio puro como capturador de oxigênio.

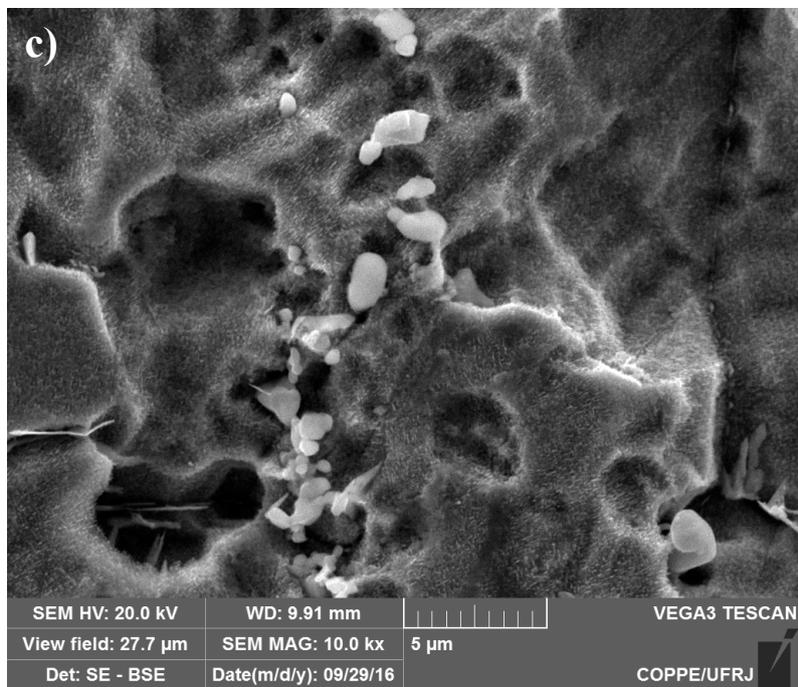
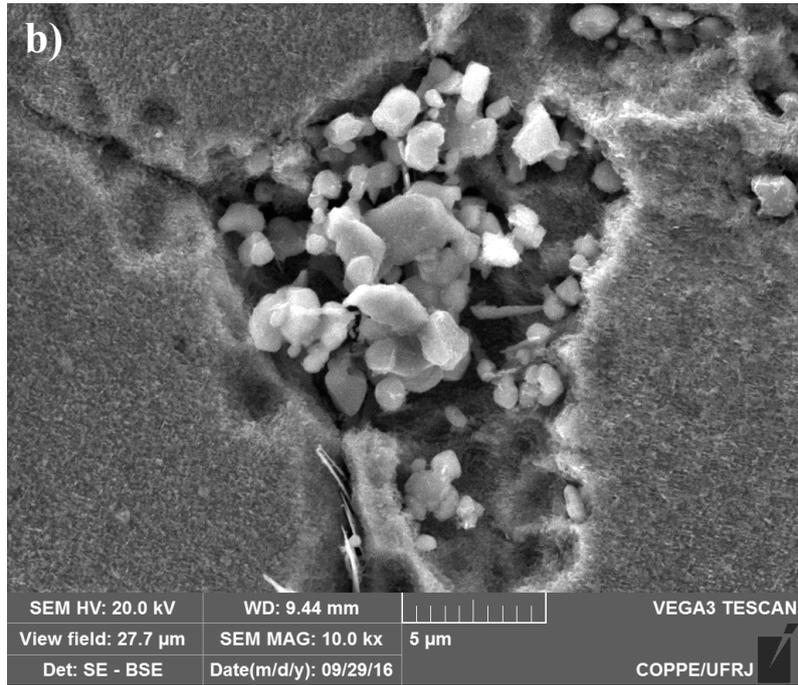
4.2. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.2.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias obtidas por MEV utilizando elétrons retroespalhados das amostras referência mostram a liga 718, 0,01% Y, 0,1% Y e 1% Y, nas condições solubilizada e envelhecida e mapeamentos de elementos por EDS. Para as duas condições, foi observado que a adição de ítrio gerou efetiva fragmentação de carbeto MC na matriz. As Figuras 4.1a) a 4.1d), por exemplo, apresentam as amostras na condição envelhecida onde para liga 718 observa-se os carbeto MC mais corpusculares e, com a adição de ítrio, os carbeto estão mais fragmentados. Cabe ressaltar que a taxa de resfriamento tem influência fundamental na formação dos carbeto primários e sua distribuição ao longo da liga em função da potencial segregação de nióbio que ocorre na solidificação (PATEL; MURTY, 2001). Com as condições experimentais utilizadas, a liga 718 apresenta alta taxa de resfriamento quando comparado a condições de processamento industrial e, assim espera-se que o carbeto sejam mais fragmentados como foi observado. Estudos de NUNES (2005) também mostraram que a adição de

ítrio nos aços HP modificados promovem a fragmentação de carbeto e partículas de carbeto de ítrio são locais preferencias para nucleação de carbeto primário do tipo (Nb,Ti)C. Estudos de NORONHA (2006) mostraram também a fragmentação de carbeto para os aços inoxidáveis austeníticos. Na Figura 4.2, partículas fragmentadas de carbeto podem ser observadas em detalhe a partir do mapeamento de elementos por EDS. Para a amostra referência (liga 718) o mapeamento de elementos revela a presença dos elementos Nb e Ti conforme as Figuras 4.2a) a 4.2c) indicando carbeto do tipo (Nb, Ti)C precipitados na matriz e da mesma forma que GAO; WEI (1997) apresentam forma irregular e estrutura cúbica.





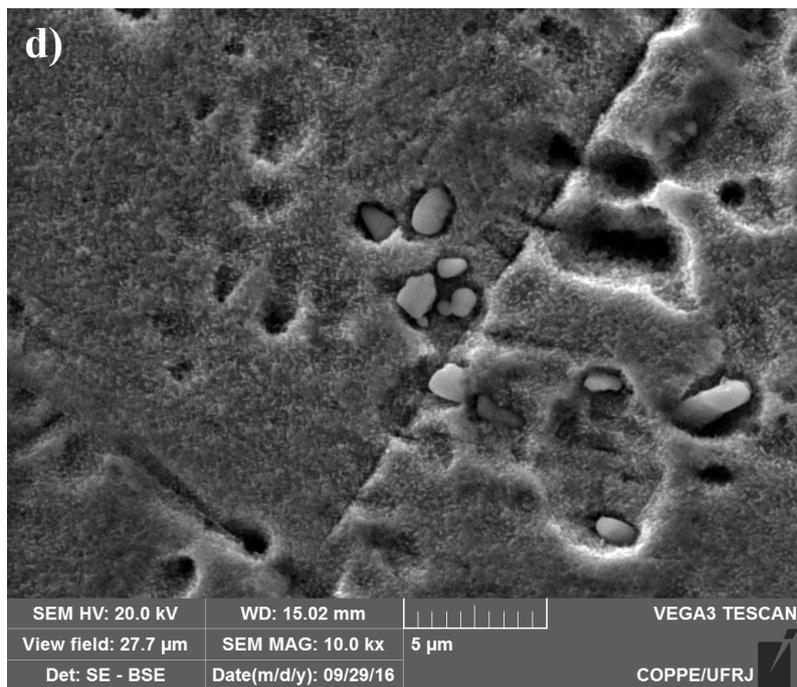


Figura 4.1: Micrografias obtida por MEV em elétrons retroespalhados na condição envelhecida a 800°C por 6 horas das amostras a) referência (liga 718), b) 0,01% Y, c) 0,1% Y e d) 1% Y indicando a fragmentação de carbetos com a adição de ítrio.

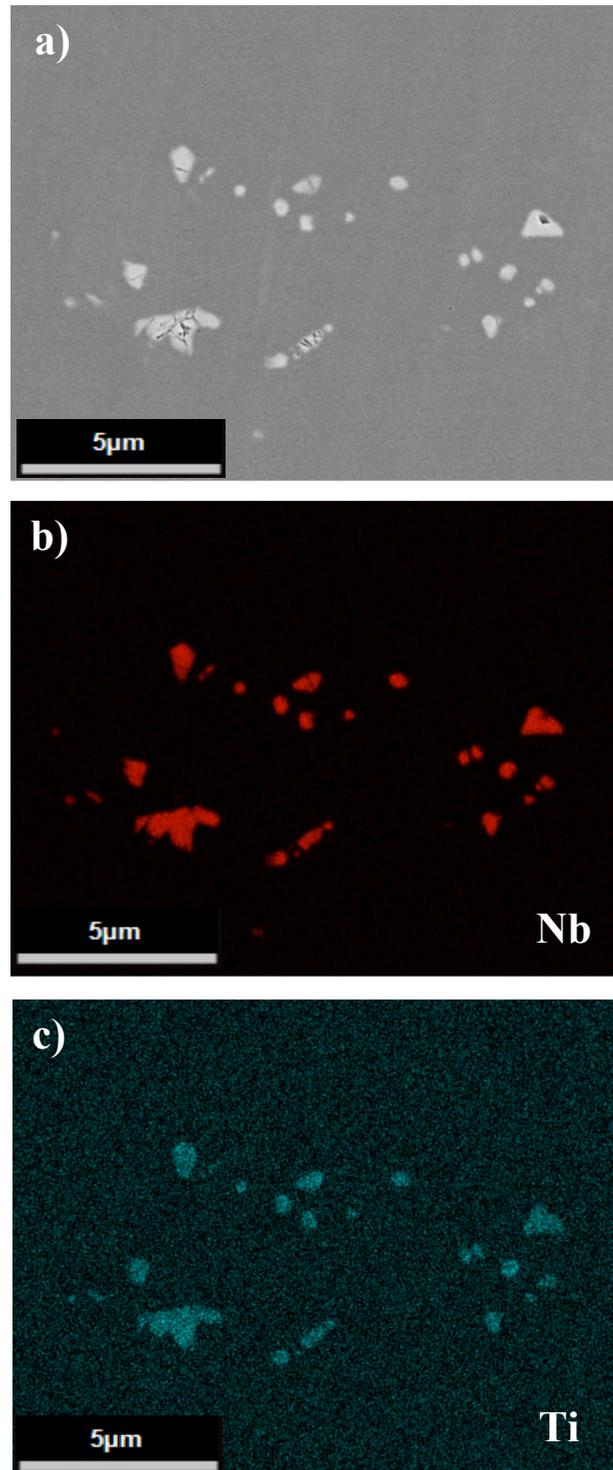
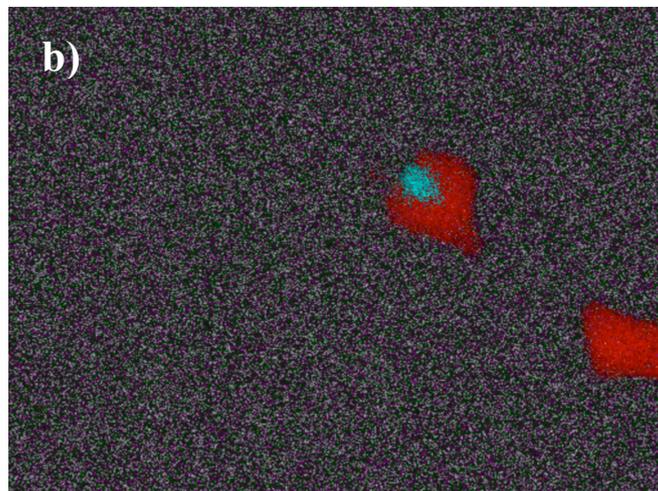


Figura 4.2: Mapeamento de elementos da amostra referência (liga 718) solubilizada a 1050°C por 1 hora, onde em a) Imagem de elétrons retroespalhados com aumento 1500x, b) mapeamento do elemento Nb, c) mapeamento do elemento Ti, indicando carbeto (Nb, Ti)C precipitados na matriz.

Nas amostras com adição de ítrio (para todas as adições) verificou-se pelos mapeamentos por EDS que houve segregação de ítrio nas partículas de carbetos MC. Na Figura 4.3 é apresentado um mapeamento de um agrupamento de carbetos MC onde, junto com o nióbio e titânio, observa-se a segregação de ítrio. Além disso, a mesma figura mostra que não houve segregação de ítrio em uma partícula de carbonitreto de titânio.



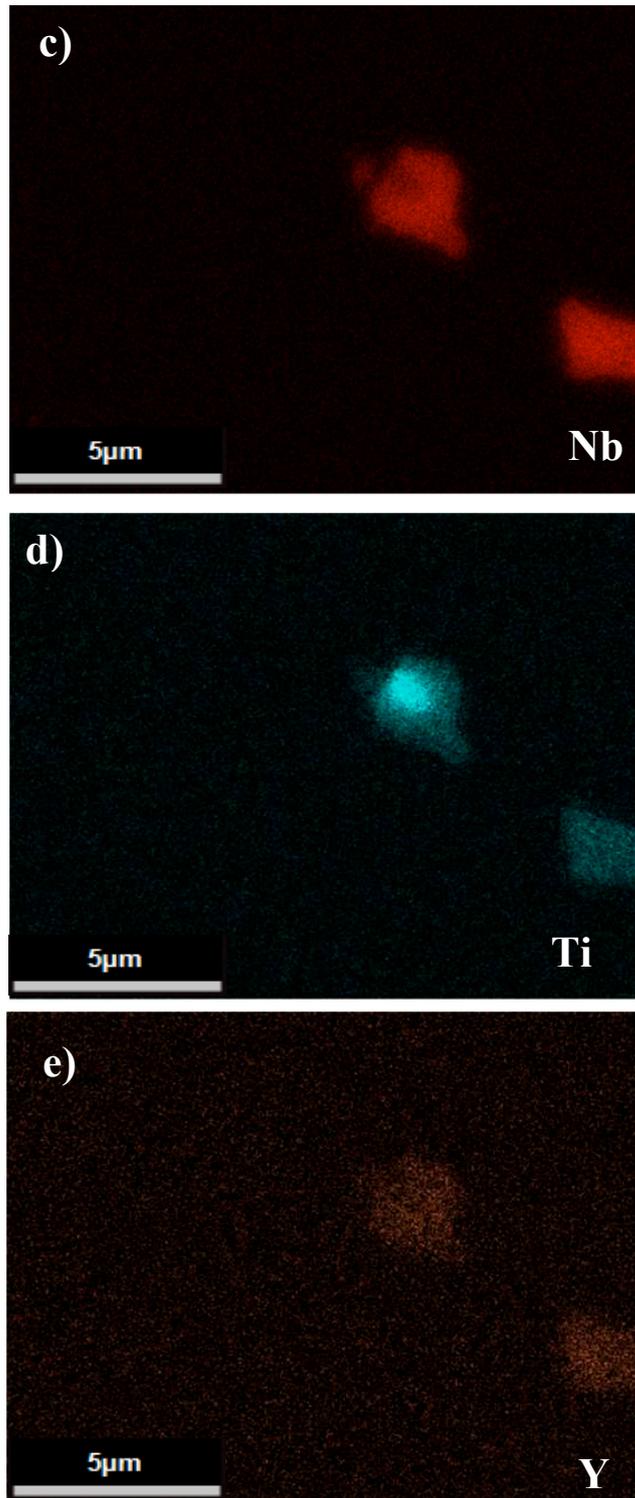


Figura 4.3: Mapeamento de elementos da amostra com adição 1% Y, envelhecida a 800°C por 6 horas, onde em a) Imagem de elétrons retroespalhados com aumento 1500x, b) mapeamento dos elementos Nb, Ti e Y associados, c) mapeamento do elemento Nb, d) mapeamento do elemento Ti e e) mapeamento do elemento Y, indicando uma fase rica em ítrio associadas aos carbeto de nióbio, mas não ao carbonitreto de ítrio.

Nas amostras com 0,1% e 1% de ítrio foi observada uma dispersão de precipitados esferóides, se localizando em pequenos agrupamentos distribuídos pela matriz. No estudo feito por LI *et al.* (2015) a partir de amostras com ítrio observadas por microscopia eletrônica de transmissão, tal fase foi identificada como um composto $Ni_{17}Y_2$, apresentando morfologia esférica ou irregular dependendo do teor de ítrio. Já NUNES (2005) em seus estudos sobre aços HP austeníticos, indica a fase Y_3C também em morfologia esférica conforme o presente estudo. Nas imagens observadas por microscopia eletrônica de varredura em modo retroespalhado, essas partículas apareceram com tonalidade escura, o que contrasta com os carbeto ricos em Nb onde, dada o maior peso atômico do Nb, aparecem com tonalidade clara. O mapeamento por EDS mostrou segregação apenas de ítrio. As figuras 4.4 e 4.5 mostram tais fases para as amostras com 0,1% e 1% de ítrio. Nas amostras envelhecidas com adição de ítrio, assim como a amostra de referência, foi observada a precipitação de γ'' e δ estes últimos particularmente nos contornos de grão. A Figura 4.6 mostra o mapeamento realizado por EDS com carbeto MC e a fase rica em ítrio.

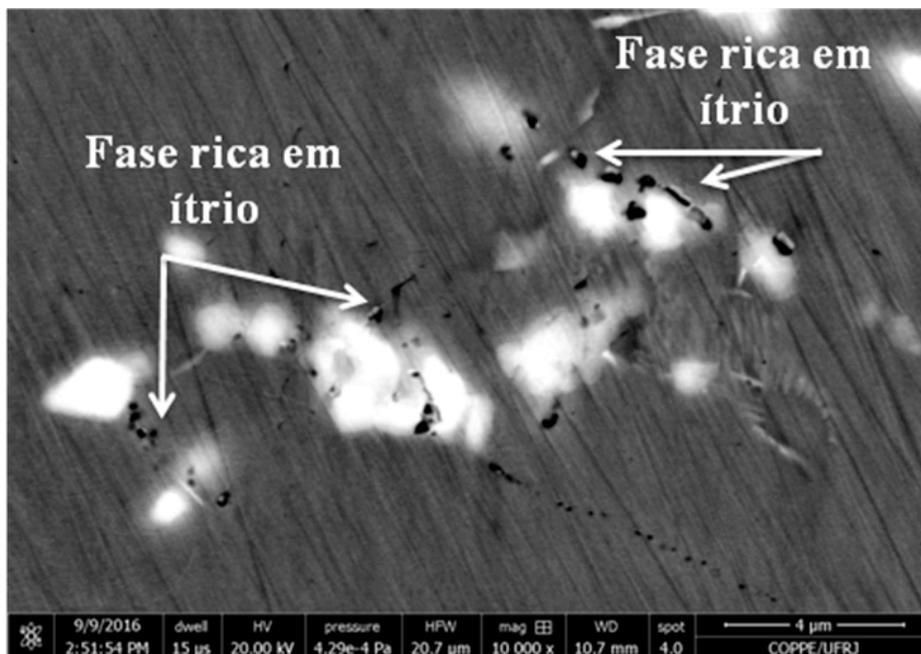
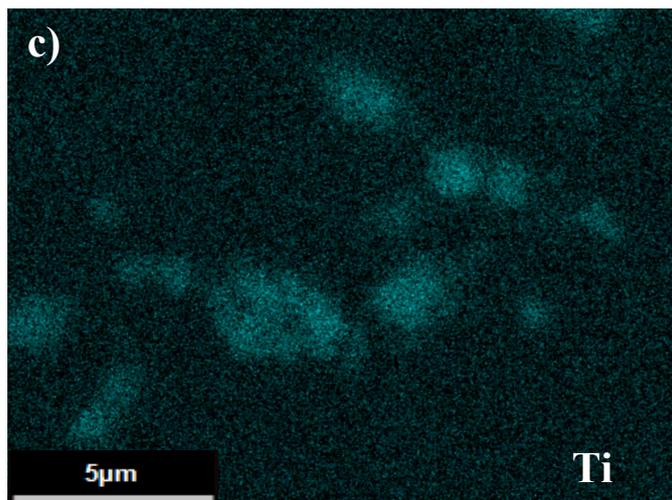
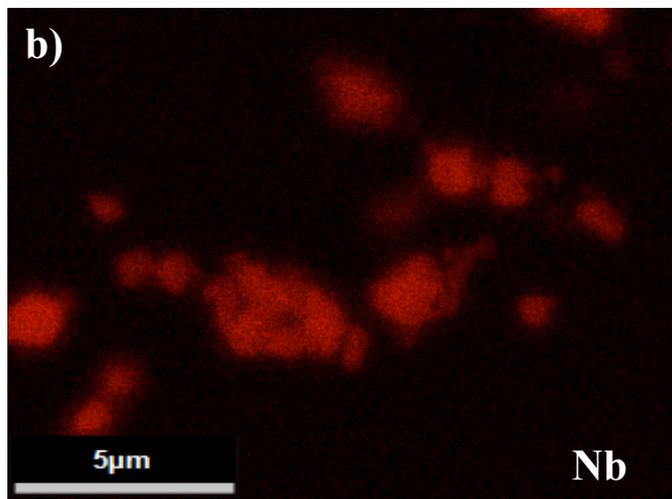
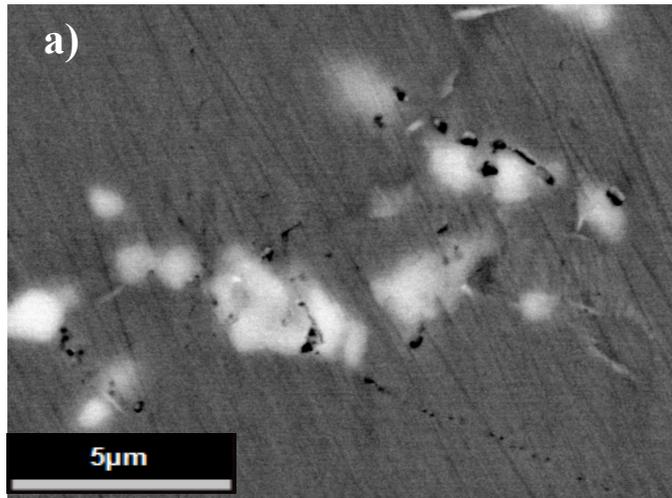


Figura 4.4: Micrografia obtida por MEV em elétrons retroespalhados da amostra 0,1% Y na condição envelhecida a 800°C por 6 horas com aumento 10.000x indicando precipitação de fase fase rica em ítrio.



Figura 4.5: Micrografia obtida por MEV em elétrons retroespalhados da amostra 1% Y na condição envelhecida a 800°C por 6 horas com aumento 15000x indicando precipitação indicando uma concentração de fase rica em ítrio.



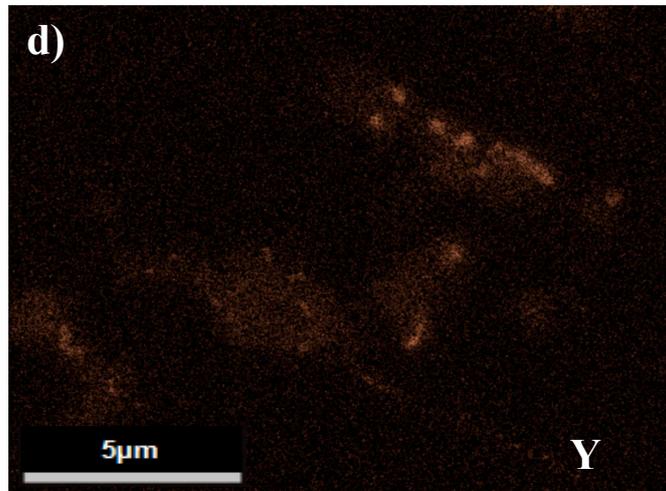


Figura 4.6: Mapeamento de elementos da amostra amostra 0,1% Y na condição envelhecida a 800°C por 6 horas, onde em a) Imagem de elétrons retroespalhados, b) mapeamento do elemento Y, c) mapeamento do elemento Nb, d) mapemaneto do elemento Ti.

4.3. MEDIDAS DE MICRODUREZA VICKERS E TAMANHO DE GRÃO

Os resultados das medidas de microdureza nas condições solubilizada e envelhecida estão apresentados na Figura 4.7 e os resultados do tamanho médio de grão com as respectivas medidas de desvio padrão nas condições solubilizada e envelhecida, são apresentados nas Figura 4.8. Os valores de microdureza das amostras na condição envelhecida tiveram comportamento próximo para todas as amostras. No caso das amostras solubilizadas, as amostras de referência, 0,01% e 1% de ítrio apresentaram menores valores, em função da ausência dos precipitados endurecedores γ' e γ'' . Contudo, a amostra com 0,1% de ítrio apresentou um comportamento anômalo, onde a amostra solubilizada teve dureza maior até que a amostra envelhecida. Já na Figura 4.8 observa-se que houve redução do tamanho médio de grão com o aumento do teor de ítrio tanto para as amostras solubilizadas e envelhecidas. Porém, a amostra 0,1% Y também apresenta comportamento anômalo que impossibilitou a medida para amostra na condição solubilizada. Tal comportamento foi associado a uma considerável segregação de ítrio durante a fusão da liga, resultando em uma grande dispersão de partículas ricas em ítrio, as quais tiveram grande influência na dureza da amostra. A Figura 4.9 mostra uma imagem da condição solubilizada com a fases dispersas em função da segregação.

Outra consideração importante para esta possível segregação de ítrio em carbeto de nióbio é mostrada partir do diagrama de fases Ni-Y e Nb-Y obtido pela *ASM Alloy Phase Diagram Database (ASM Alloy Phase Diagram Database, 2016)*. No caso do sistema Ni-Y há extensa solubilidade do ítrio no níquel em função da sua diferença de raio atômico (raio atômico do ítrio igual a 2,27Å, e raio atômico do níquel igual a 1,62Å) e, além disso, dependendo da concentração de ítrio, há a formação de diferentes fases intermetálicas como, por exemplo, Ni₁₇Y₂ como observado por LI *et al.* (2015) para liga Ni-16Mo-7Cr-4Fe, no qual foi observada a mesma morfologia no presente trabalho. Já o sistema Nb-Y é caracterizado por extensa imiscibilidade do ítrio no líquido, com solubilidade insignificante do nióbio no ítrio e, menor ainda que 0,05 % em peso do ítrio no nióbio e não são encontradas fases intermetálicas (PALENZONA, 1991 e TAYLOR, 1965).

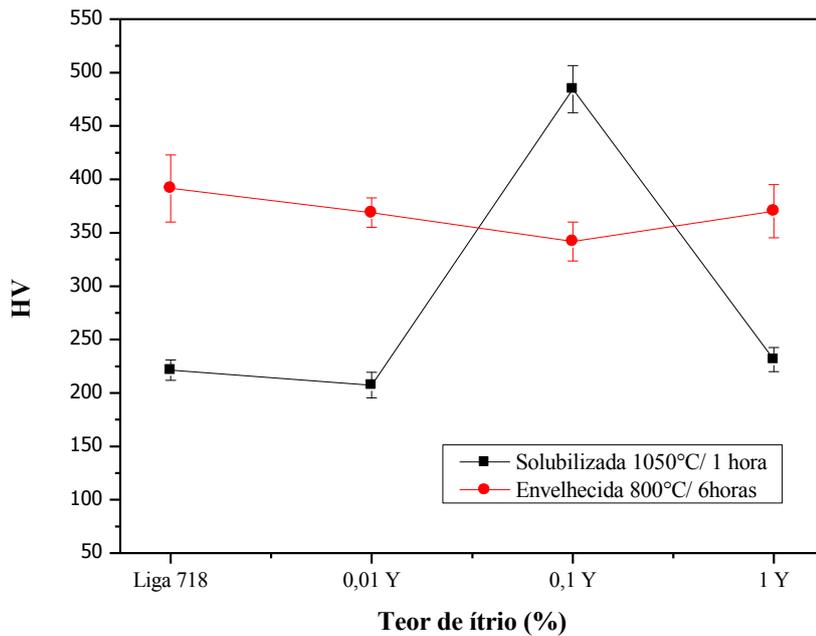


Figura 4.7: Resultados das medidas de microdureza Vickers nas condições solubilizada a 1050°C por 1 hora e envelhecida a 800°C por 6 horas.

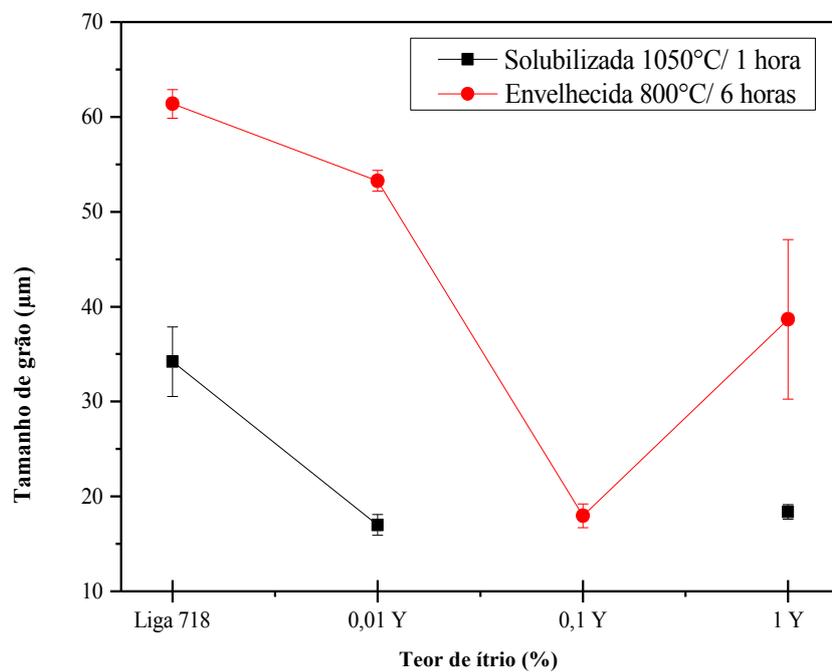


Figura 4.8: Resultados das medidas de tamanho médio de grão nas condições solubilizada a 1050°C por 1 hora e envelhecida a 800°C por 6 horas.

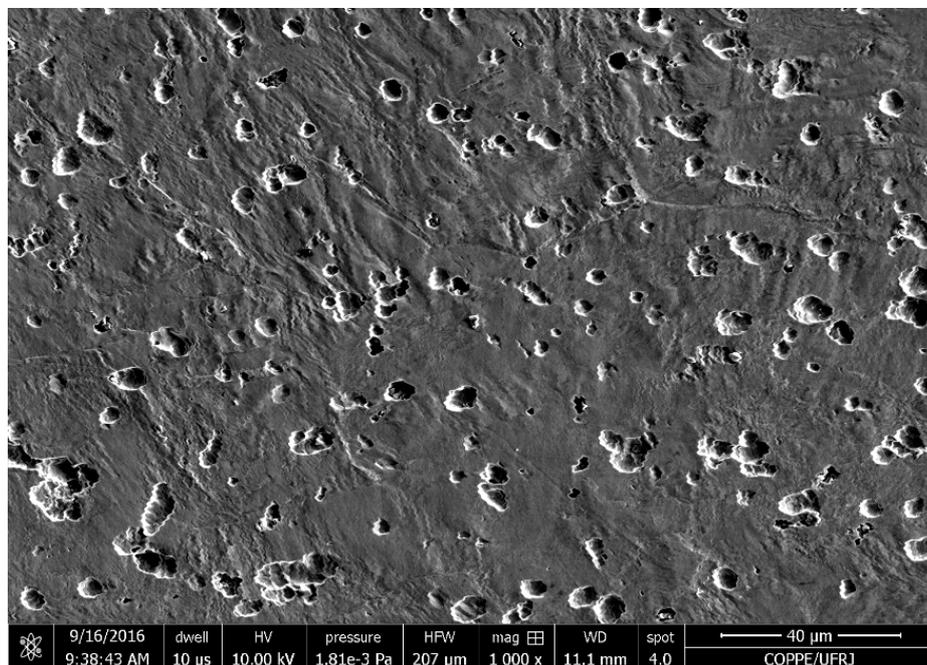


Figura 4.9: Micrografia obtida por MEV em elétrons retroespalhados da amostra 0,1% Y na condição solubilizada a 1050°C por 1 hora atacadas com aumento 1000x indicando segregação localizada de partículas possivelmente ricas em ítrio atacadas com glicerégia.

4.4. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

4.4.1. ENSAIO DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

As curvas de polarização das amostras testadas, referência (liga 718), 0,01%, 0,1% e 1% ítrio em peso, nas condições a 1050°C por 1 hora e envelhecida a 800°C por 6 horas, ensaiadas em meio aerado de NaCl 3,5%, a temperatura ambiente estão apresentadas nas Figuras 4.10 e 4.11. A Tabela 4.4 apresenta os valores aproximados dos parâmetros eletroquímicos retirados da curva de polarização tais como potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão, potencial de pite e densidade de corrente de passivação. Nota-se na Figura 4.10 que houve redução da densidade da corrente de corrosão com a adição de ítrio. Porém, entre as amostras que contém ítrio, a amostra com adição de 0,01% Y apresentou uma maior resistência à corrosão em comparação com as demais condições, o que indica que há uma concentração ótima de ítrio no que tange as propriedades de corrosão. Na Figura 4.11, para condição envelhecida, apesar de não apresentar melhora significativa, ainda assim as amostras com ítrio apresentam menores correntes de corrosão. Vale ressaltar que mesmo com a diminuição da resistência à corrosão em virtude do envelhecimento, a amostra contendo 0,01% Y ainda apresenta melhor desempenho que as demais. Já os potenciais de corrosão tanto para as condições solubilizada e envelhecida não apresentam diferença significativa. É possível observar que o súbito aumento de corrente, provavelmente devido à quebra do filme de passivação e formação de pites, ocorre em potenciais muito próximos para todas as amostras nas condições experimentais investigadas. Dessa forma, faz-se necessário a realização de outros ensaios que junto às curvas de polarização auxiliam a compreender melhor o efeito da adição do ítrio na resistência à corrosão da liga 718. Foram então realizados testes de cronoamperometria, que permitiu verificar a resposta da densidade de corrente em função do tempo, mediante a aplicação de potenciais fixos na amostra.

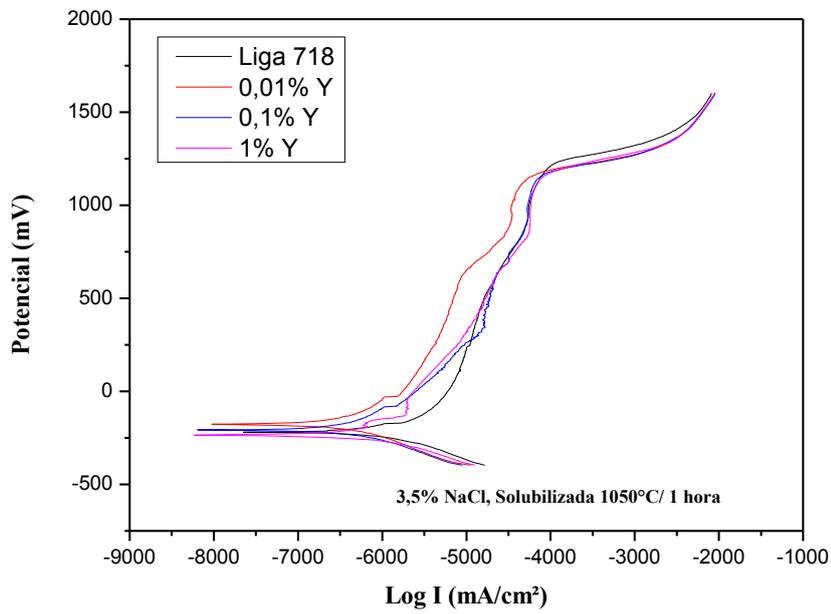


Figura 4.10: Curvas de polarização das amostras Na condição solubilizada a 1050°C por 1 hora.

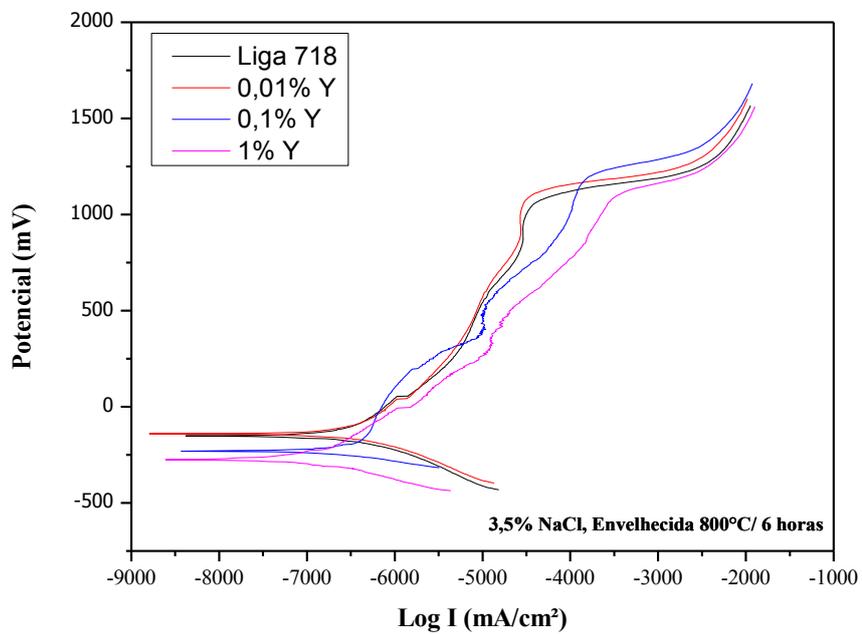


Figura 4.11: Curvas de polarização das amostras na condição envelhecida a 800°C por 6 horas.

Tabela 4.4: Valores aproximados dos parâmetros eletroquímicos para as amostras referência (liga 718), 0,01%, 0,1% e 1% ítrio, em peso, em meio 3,5% NaCl determinados a partir da curva de polarização.

Condição solubilizada 1050°C/ 1h				
Amostra	E_{corr}(mV)	J_{corr}(μA/cm²)	E_{pite}(mV)	J_{pass}(μA/cm²)
Liga 718	-219,75	-7,65E+03	1218,15	-5,73E+03
0,01% Y	-176,75	-8,03E+03	1148,09	-5,09E+03
0,1% Y	-207,01	-8,20E+03	1173,50	-4,67E+03
1% Y	-235,67	-8,20E+03	1159,24	-4,66E+03

Condição envelhecida 800°C/ 6hs				
Amostra	E_{corr}(mV)	J_{corr}(μA/cm²)	E_{pite}(mV)	J_{pass}(μA/cm²)
Liga 718	-151,12	-8,40E+03	1062,00	-5,04E+03
0,01% Y	-140,53	-8,80E+03	1106,00	-5,04E+03
0,1% Y	-231,43	-8,43E+03	1219,00	-4,98E+03
1% Y	-275,14	-8,60E+03	1128,00	-4,70E+03

4.4.2. ENSAIOS DE CRONOAMPEROMETRIA

As Figuras 4.12 e 4.13 mostram as curvas de densidade de corrente versus tempo obtidas através da aplicação de um potencial fixo para as amostras nas condições solubilizada a 1050°C por 1 hora e envelhecida a 800°C por 6 horas, respectivamente, após a aplicação de potenciais desde 1200 até 1600 mV por 1800 segundos, com suas respectivas micrografias da superfície obtidas imediatamente após os ensaios. Verifica-se na Figura 4.12 que, para os potenciais de 1000 e 1100 mV, a corrente apresenta uma leve queda, seguida de um patamar, onde se mantém constante ao longo do tempo de ensaio. O aumento da corrente resposta é observado partir de 1200 mV, neste potencial o aumento da corrente é verificado para todas as amostras, com e sem a adição de ítrio. Esse comportamento indica que adição de ítrio não exerce influência significativa no potencial de nucleação de pite. No entanto observando os valores de densidade de corrente para cada potencial aplicado, fica claro que a adição de ítrio provoca uma melhora na resistência à corrosão, pois as amostras contendo ítrio apresentam menores densidades de corrente. Por exemplo, para o potencial aplicado, de 1400 mV, a densidade de corrente chega a aproximadamente 6 mA/cm² para a liga 718. Comparando com as amostras contendo 0,1% e 0,01% Y, a corrente chega a valores

aproximadamente 50% menores. No entanto, esse comportamento difere para a liga com adição de 1% Y. Na Figura 4.13 nota-se intensa formação de pites à medida que o teor de ítrio aumenta para o potencial de 1600 mV. Porém, cabe ressaltar que, para amostra 0,01% Y, observa-se menor intensidade de pites, o que corrobora com o fato de haver uma concentração ótima no que tange as propriedades de corrosão para amostra na condição solubilizada.

Verifica-se na Figura 4.13 que, para as amostras envelhecidas, a nucleação de pites já inicia a partir de 1100 mv, a corrente já começa a aumentar. Esse aumento de corrente é verificado para todas as amostras com exceção da liga 0,01% Y. É possível observar que enquanto para as demais amostras o aumento da corrente relacionado à nucleação dos pites ocorre por volta de 1100 mV, para a amostra 0,01% ocorre em 1200 mV. Esse comportamento corrobora os resultados de polarização potenciodinâmica de que a adição de ítrio em concentrações ótimas pode colaborar para o aumento da resistência à corrosão da liga 718. Na Figura 4.15, para as amostras envelhecidas, observa-se a formação de um filme passivo, porém, o filme formado não é suficiente para proteger a superfície e evitar a formação de pites. De acordo com ZHOU *et al.* (2015) e WANG *et al.* (2008), o ítrio possui alta reatividade com o oxigênio o que indica a possibilidade de contribuir para formação do filme passivo. Entretanto, apesar da formação do filme nas amostras envelhecidas, deve-se levar em consideração a precipitação de segundas fases e a influência do ítrio que pode não ter sido efetivo o suficiente para o aumento da resistência à corrosão. VALLE (2014) verificou que amostras submetidas à tratamento térmico de envelhecimentos a 800°C por 6, 14 e 24 horas, mostraram a precipitação de diferentes frações volumétricas de fase δ . Os testes de polarização em meio de 25% NaCl à temperatura ambiente mostraram que a presença das fases γ' e δ aumentam a resistência à corrosão, devido à formação de um filme de passivação, o qual protege a superfície da liga 718. Além disso, ocorre um alinhamento preferencial dos pites na direção de laminação da liga, porque os carbeto do tipo (Nb, Ti)C, os quais estão alinhados na mesma direção, servem de sítios para a nucleação desses pites. Em contrapartida, com a adição de ítrio, na Figura 4.15 observa-se que o rompimento do filme passivo ocorre de maneira aleatória, e os pites são nucleados de forma regular e aleatória sobre a superfície da amostra sem evidências do alinhamento dos carbeto do tipo (Nb,Ti)C, o que possivelmente pode ser atribuído a presença do ítrio. Esse comportamento pode ser verificado na Figura 4.14, na condição

solubilizada, verifica-se que os pites nucleiam de modo aleatório sendo necessário uma investigação mais detalhada a fim de verificar de que modo a presença de ítrio influencia na fragmentação dos carbeto e como isso se relaciona com a resistência à corrosão da liga. Outro fato importante é que estudos de ZHANG *et al.* (2013) identificaram através de técnicas de MEV a presença de óxidos como Al_2O_3 e Cr_2O_3 na superfície da liga 718 e, considerando o Cr_2O_3 o principal óxido da liga, resultados mostrados a partir de estudos de desalinhamento planar (“*disregistry*”), que compostos intermetálicos, como Laves, δ (Ni_3Nb), carbeto de nióbio e γ' ($\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Al})$), possuem arranjo atômico que permitem a nucleação destas fases no óxido Cr_2O_3 .

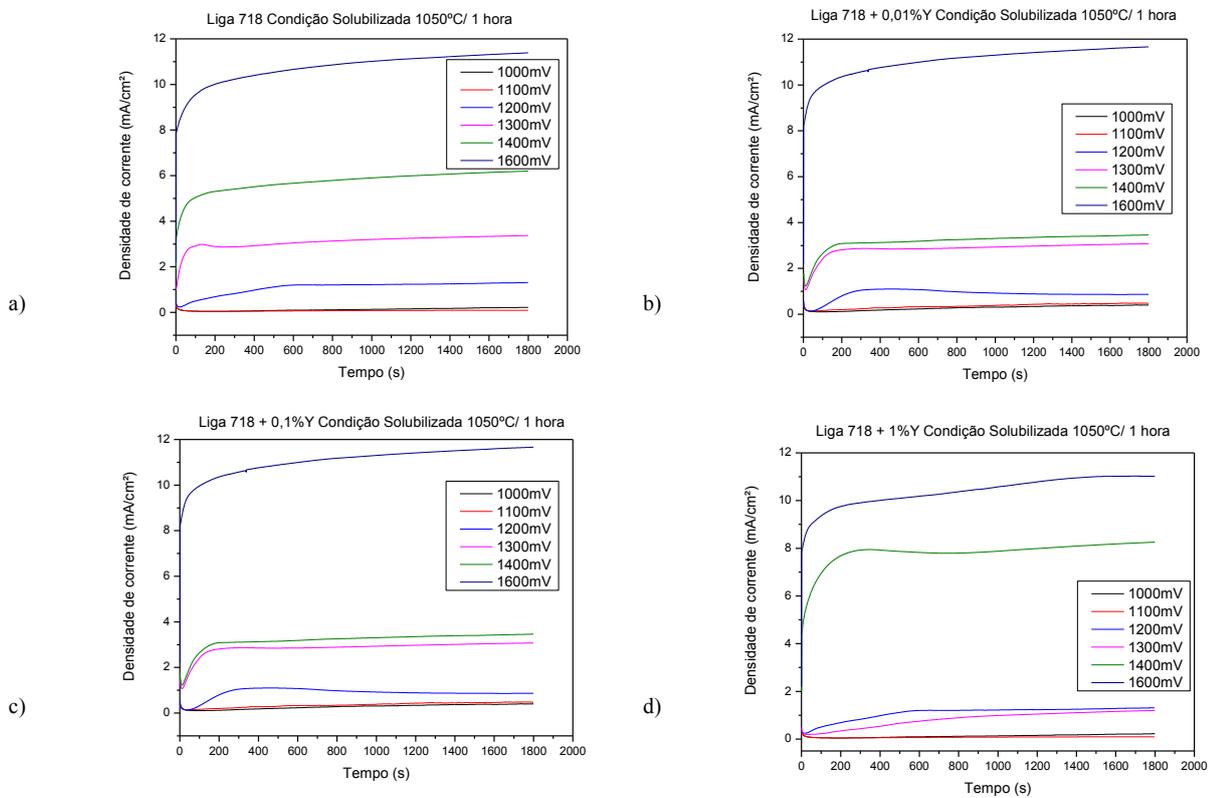


Figura 4.12: Curvas corrente versus tempo das amostras na condição solubilizada a 1050°C por 1 hora, no tempo de 1800 segundos para diferentes potenciais.

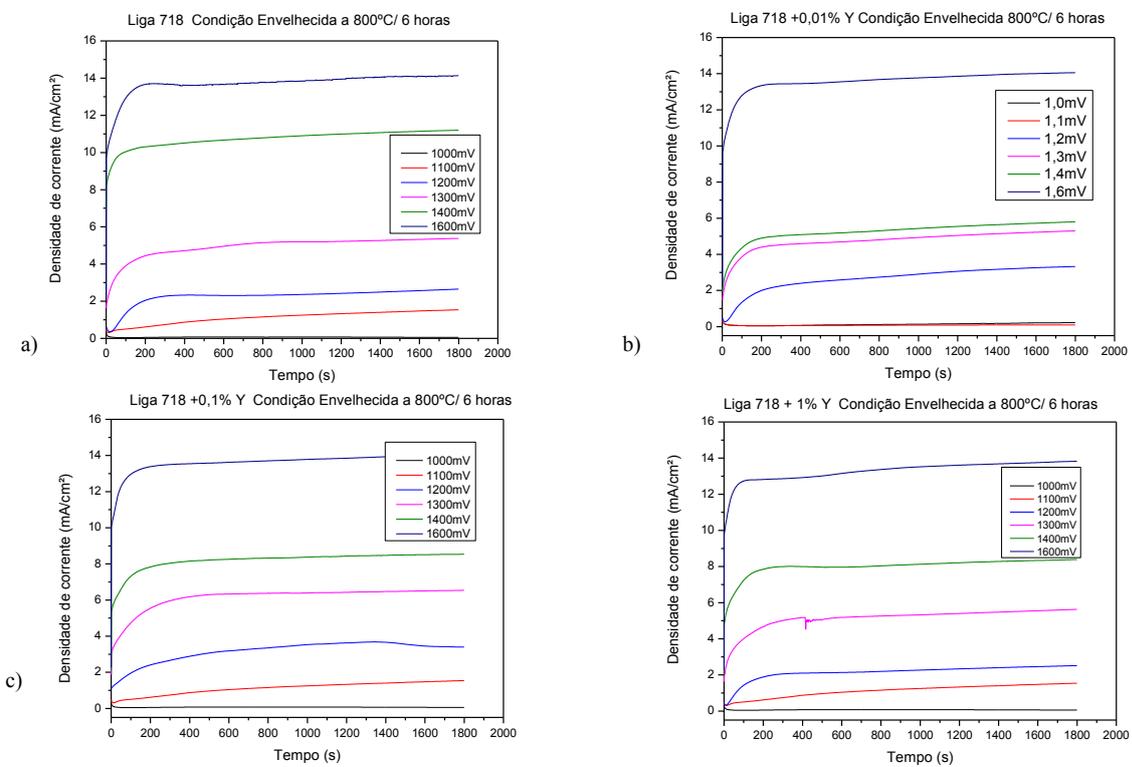


Figura 4.13: Curvas corrente versus tempo das amostras na condição envelhecida a 800°C por 6 horas, no tempo de 1800 segundos para diferentes potenciais.

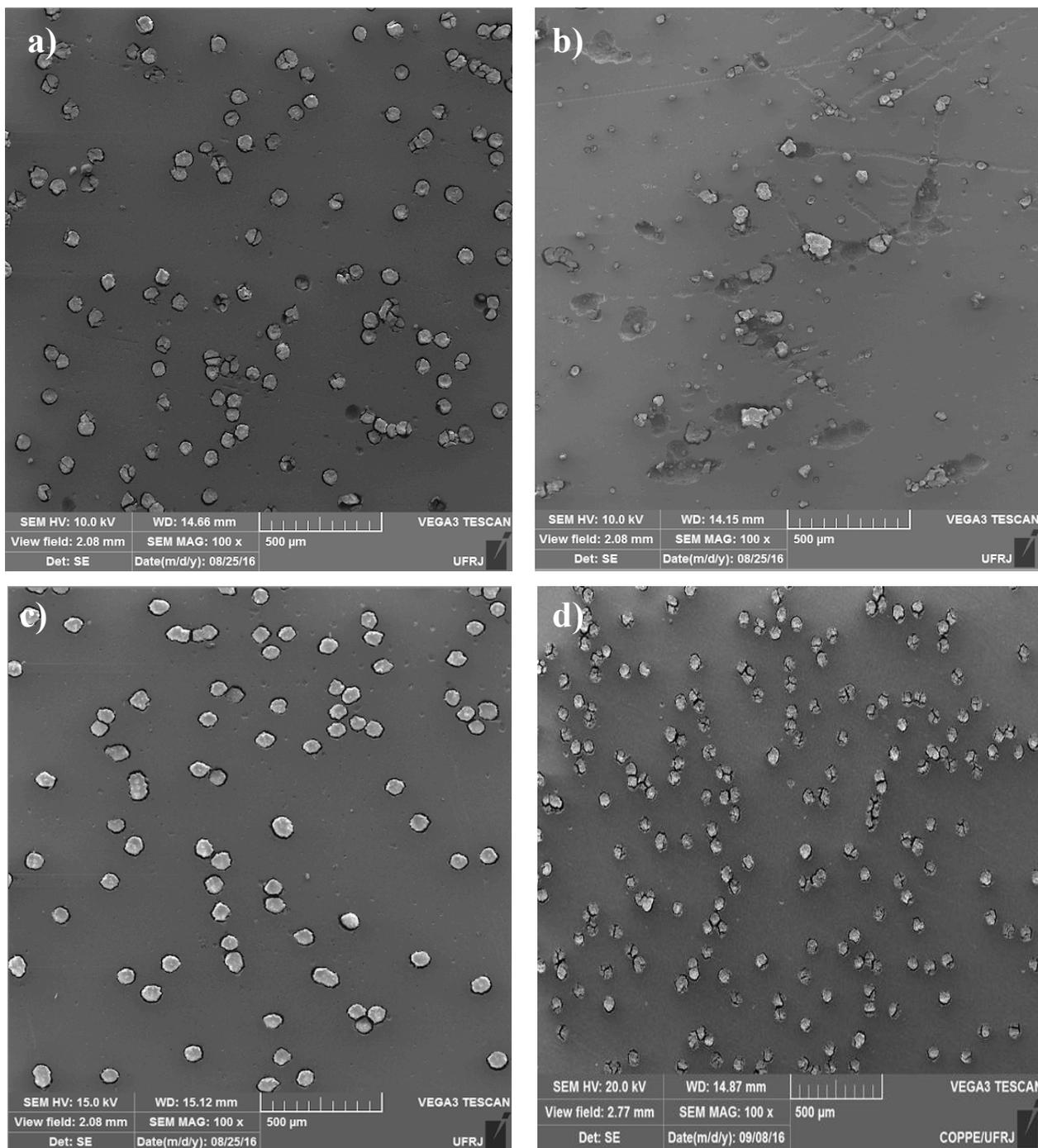


Figura 4.14: Micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras, a) referência (liga 718), b) 0,01% Y, c) 0,1% Y e d) 1% Y em peso em meio 3,5% NaCl, a temperatura ambiente, solubilizadas a 1050°C por 1 hora após ensaio de cronoamperometria 1600mV.

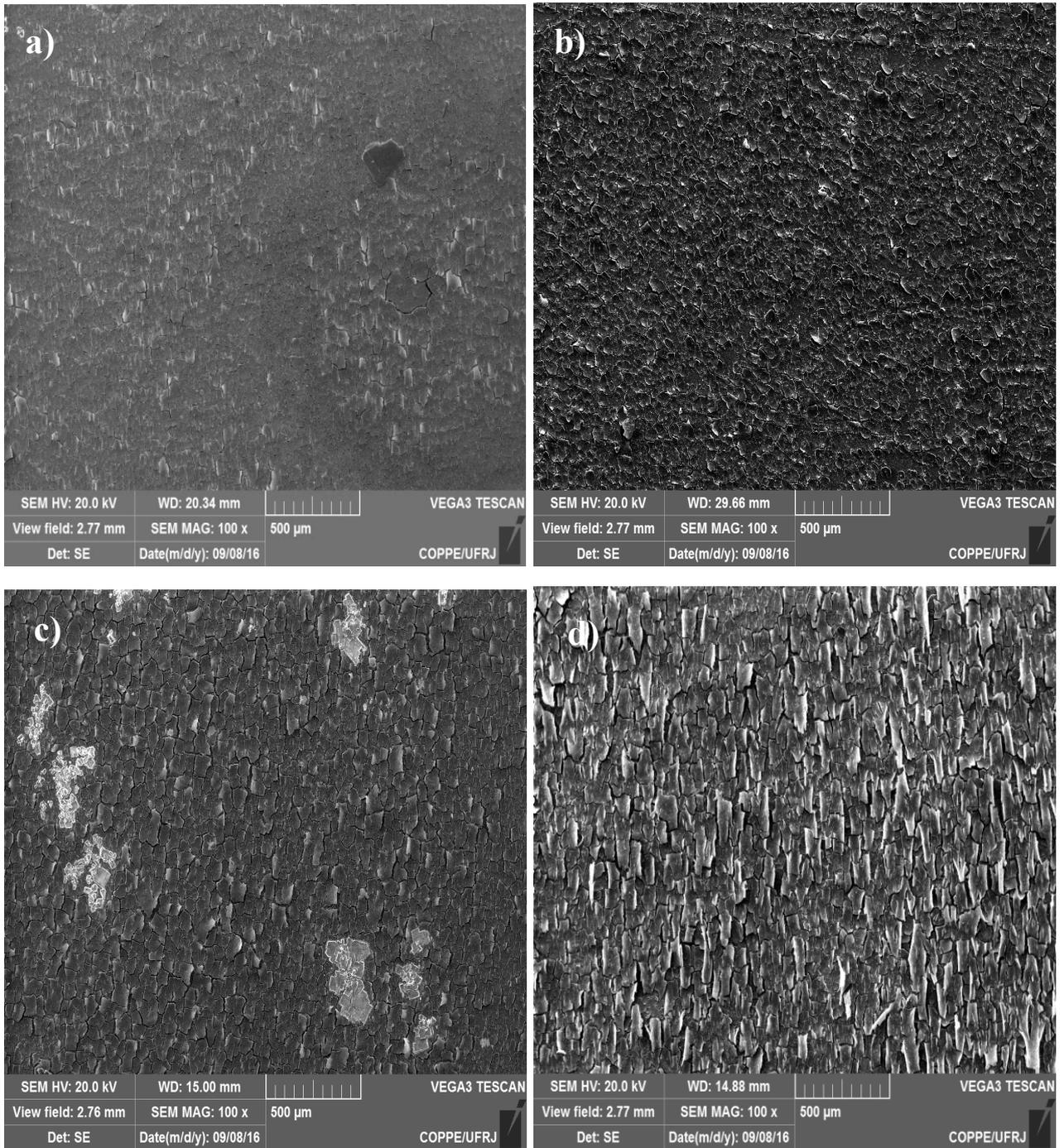


Figura 4.15: Micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras, a) referência (liga 718), b) 0,01% Y, c) 0,1% Y e d) 1% Y em peso em meio 3,5% NaCl, a temperatura ambiente, envelhecidas a 800°C por 6 horas após ensaio de cronoamperometria 1600mV.

5. CONCLUSÕES

O presente estudo resultou nas seguintes conclusões:

- Para todos os teores adicionados de ítrio, houve o efeito na redução do tamanho de partícula dos carbeto e sua consequente fragmentação. Também se notou que o ítrio se concentrou nas partículas de carbeto MC;
- Para adições de 0,1 % e 1% de ítrio foi observada a precipitação de fase rica em ítrio, possivelmente $Ni_{17}Y_2$ em função de sua morfologia comparada com a literatura;
- Não houve variação significativa nos valores de microdureza das amostras produzidas, salvo para amostra 0,1% Y solubilizada, em função de segregações de fase rica em ítrio durante sua fabricação, o que deve ser um cuidado tomado durante seu processamento;
- Para as amostras solubilizadas e envelhecidas houve redução nos valores de tamanho médio de grão com o aumento do teor de ítrio, salvo para amostra 0,1% Y em função de segregações de fase rica em ítrio e da diferença de solubilidade do ítrio no nióbio e no níquel;
- A partir de resultados obtidos nos ensaios de polarização e cronoamperometria verificou-se que a adição de ítrio na liga 718 foi eficaz no aumento da resistência à corrosão da liga. E a amostra com teor adicionado de 0,01% Y apresentou maior resistência à corrosão na condição solubilizada indicando que há uma concentração ótima de ítrio que maximiza seu efeito na resistência à corrosão;
- Para a condição envelhecida, apesar da adição de ítrio ter sido benéfica na resistência à corrosão, seu efeito benéfico foi marginal e significativamente menor que na condição solubilizada o que indica que, apesar da formação de filme passivo, a precipitação de fases como γ' , γ'' e δ foi preponderante no processo;
- A suscetibilidade à corrosão por pites observada nas amostras solubilizadas e envelhecidas está relacionada com a fragmentação de carbeto que permitiram a nucleação dos pites de forma aleatória e menos concentrada do que na amostra sem adição de ítrio.

6. TRABALHOS FUTUROS

A fim de aprimorar o estudo exploratório da influência da adição de ítrio na resistência à corrosão da liga 718, estudos adicionais são necessários para caracterizar o efeito do ítrio. Sugere-se:

- Influência da adição de ítrio na resistência à corrosão da liga de níquel 718 em meio ácido e em maiores temperaturas;
- Estudo da influência da adição de ítrio na cinética de precipitação de fases na liga de níquel 718;
- Influência da adição de ítrio nas propriedades mecânicas da liga de níquel 718 medidas por meio de ensaios de tração;
- Análise detalhada da fase rica em ítrio por microscopia eletrônica de transmissão.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASM, I.H.C., Handbook of corrosion data, 2nd ed. s.l: ASM International 1995.

ASM Alloy Phase Diagram.Database. [S.1]: ASM INTERNATIONAL. Disponível em:

http://www.asminternational.org/materials-resources/online-databases/-/journal_content/56/10192/15469013/DATABASE. Acesso em setembro de 2016.

ASTM G46-94A, 1999, “Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion”, ASTM –American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, pp.1-7.

BEAUBOIS, V. et al. Short term precipitation kinetics of delta phase in strain free Inconel* 718 alloy. *Materials Science and Technology*, v. 20, n. 8, p. 1019–1026, 2004. Disponível em: <<http://www.maneyonline.com/doi/abs/10.1179/026708304225019830>>.

BROOKS, C. R. Heat treatment, structure and properties of nonferrous alloys. Ohio: Metals Park, ASM, 1982.

CALIARI, F. R. et al. Analysis of Pitting Corrosion on an Inconel 718 Alloy Submitted To Aging Heat Treatment. *Tecnologia de Materiais, Metalurgia e Mineração*, v. 11, n. 3, p. 189–194, 2014.

DEBARBADILLO, J. J.; MANNAN, S. K. Alloy 718 for Oilfield Applications. *JOM - Journal of The Minerals, Metals and Materials Society (TMS)*, v. 64, n. 2, p. 265–270, 2012.

DECKER, R. F. "The Evolution of Wrought Age-Hardenable Superalloys - Nickel: a Century of Innovation - Overview". *JOM - The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, pp. 32-36, 2006.

DEEN, K. M. et al. Intergranular pitting tendency of yttrium implanted Inconel 600 in acidic chloride media. *Surface and Coatings Technology*, v. 212, p. 61–66, 2012.

DELEUME, J.; CLOUÉ, J.-M.; ANDRIEU, E. Influence of δ phase precipitation on the stress corrosion cracking resistance of alloy 718 in PWR primary water. *Journal of Nuclear Materials*, v. 382, n. 1, p. 70–75, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.09.018>>.

DONACHIE, M. J. Superalloys: A Technical Guide, 2nd Edition. America, p. 1–409, 2002.

EISELSTEIN, H. L.; HOSIER, J. C. Age Hardenable Nickel Alloy. US: 3,046,108 United States, July 24, 1962. Patent Application.

EISELSTEIN, H. L.; HOSIER, J. C. Corrosion Resistant Nickel-Chromium-Iron Alloy. US: 3,607,243 United States, September 21, 1971. Patent Application.

GAO, M.; WEI, R. P. Grain Boundary Niobium Carbides In Inconle 718. Scripta Materialia, v. 6462, n. 97, p. 1843–1849, 1997.

GEDDES, B.; LEON, H.; HUANG, X. Superalloys: Alloying and Performance. p. 176, 2010. Disponível em: <<http://books.google.ca/books/about/Superalloys.html?id=UCiHLGu4uGUC&pgis=1>>.

GALVELE, J.R. Pitting corrosion (J.C.Scully, ed.) Treatise on Materials Science and Technology, New York: Academic Press., 1983, v. 23, p.1-53.

GENTIL, V. Corrosão. 5. ed. Brasil: LTC, 2007.

GEORGE, E. P.; KENNEDY, R. L.; POPE, D. P. Review of Trace Element Effects on High-Temperature Fracture of Fe- and Ni-Base Alloys. Physica Status Solidi (a), v. 167, n. 2, p. 313–333, 1998. Disponível em: <[http://doi.wiley.com/10.1002/\(SICI\)1521-396X\(199806\)167:2<313::AID-PSSA313>3.0.CO;2-5](http://doi.wiley.com/10.1002/(SICI)1521-396X(199806)167:2<313::AID-PSSA313>3.0.CO;2-5)>.

GOLENISHCHEVA, O. et al. Influence of Delta-phase Precipitation on the Pitting Performance of UNS (N07718). Corrosion 2014, n. 3895, p. 1–15, 2014. High-Performance Alloys for Resistance to Aqueous Corrosion. Disponível em: <http://www.parrinst.com/wp-content/uploads/downloads/2011/07/Parr_Inconel-Incoloy-Monel-Nickel-Corrosion-Info.pdf>.

HAN, Y.; XIAO, C. Effect of yttrium on microstructure and properties of Ni3Al base alloy IC6. Intermetallics, v. 8, n. 5–6, p. 687–691, 2000.

High-Performance Alloys for Resistance to Aqueous Corrosion. Disponível em: <http://www.parrinst.com/wp-content/uploads/downloads/2011/07/Parr_Inconel-Incoloy-Monel-Nickel-Corrosion-Info.pdf>.

IN, C. B. et al. Pitting resistance and mechanism of TiN-coated Inconel 600 in 100 ° C NaCl solution. Journal of Nuclear Materials, v. 224, p. 71–78, 1995.

KLAPPER, H. S.; STEVENS, J. Susceptibility to pitting corrosion of nickel-based Alloy 718 exposed to simulated drilling environments. Corrosion, v. 70, n. 9, p. 899–906, 2014.

KUO, C. M. et al. Aging effects on the microstructure and creep behavior of Inconel 718 superalloy. Materials Science and Engineering A, v. 510–511, n. C, p. 289–294, 2009.

LI, X. L. et al. Effects of rare earth yttrium on microstructure and properties of Ni-16Mo-7Cr-4Fe nickel-based superalloy. Materials Characterization, v. 95, p. 171–179, 2014.

LI, M.; ZHU, Y.; ZHOU, C. Effect of yttrium on the coking behavior of Fe-based superalloy in heavy hydrocarbon. Corrosion Science, v. 98, p. 81–87, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.018>>.

MCCOY, S.; HEREFORD, U.; PUCKETT, B. High performance age-hardenable

nickel alloys solve problems in sour oil and gas service. Balance. [S.l.: s.n.], 2002. Disponível em: <http://pccenergygroup.com/assets/global_docs/High_Performance_AgeHardenable_Nickel_Alloys_Solve_Problems_in_Sour_Oil_Gas_Service_4.pdf>

MCCOY, S. A.; PUCKET, B. C.; HIBNER, E. L.; High Performance Age-Hardenable Nickel Alloys Solve Problems in Sour Oil and Gas Service. HUNTINGTON, WV: SpecialMetals Corporation. Disponível em: <http://www.specialsmetals.com/documents/>. Acesso em: 05 fev. 2007.

MIGLIN, M. T. Improvement of the Stress Corrosion Resistance of Alloy 718 in the PWR. v. TR-105808, n. 3, 1996.

MURATA, Y. et al. Solidification Structures of Inconel 718 with Microalloying Elements. The Minerals, Metals & Materials Society, p. 81–88, 1994.

N, C. B. et al. Pitting resistance and mechanism of TiN-coated Inconel 600 in 100 ° C NaCl solution. Journal of Nuclear Materials, v. 224, p. 71–78, 1995.

NORONHA, M. DE J. Comportamento em Fluência De Aços HP-Modificados com Adições de Nióbio, Titânio e Ítrio. 2006. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

NUNES, F. C. Alteração da Microestrutura e das Propriedades Mecânicas pela Adição de Ítrio em Aços Inoxidáveis do Tipo HP-modificado Fundidos por Centrifugação. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

NUNES, F. C. et al. Yttrium addition to heat-resistant cast stainless steel. Scripta Materialia, v. 54, n. 9, p. 1553–1556, 2006.

PATEL, S. J.; SMITH, G. D. "The role of niobium in wrought superalloys". International Symposium Niobium 2001. Orlando, Florida: TMS. 2-5 December, 2001. p. 1081-1102.

PAULONIS, D. F.; SCHIRRA, J. J. "Alloy 718 at Pratt & Whitney historical perspective and future challenges". Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives. [S.l.]: E.A.Loria, TMS. 2001. p. 13-23.

RADAVICH, J. F. The Physical Metallurgy of Cast and Wrought Alloy 718. Superalloys 718 Metallurgy and Applications (1989), p. 229–240, 2004. Disponível em: <http://www.tms.org/Superalloys/10.7449/1989/Superalloys_1989_229_240.pdf>.

REED, R. C. The Superalloys: fundamentals and applications. Cambridge: [s.n.], 2006.

REVIE, R., UHLIG, H., Corrosionandcorrosioncontrol: AnIntroductiontoCorrosion Science andEngineering. 4 ed. New Jersey, John Wiley & Sons, 2008.

ROBERGE, P., CorrosionEngineering: PrinciplesandPratice. New York, McGraw-Hill, 2008.

- PALENZONA, A.; CIRAFICI, S. The Nb-Y (Niobium-Yttrium) System. *Journal of phase equilibria*, v. 12, n. 2, p. 204-207, 1991.
- SCHWEITZER, P.A, *Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes, and Preventative Methods*. 2 ed. EUA, CRC Press, 2010.
- SILMAN, H. *Corrosion and Corrosion Control: An introduction to corrosion science and engineering*. [S.l: s.n.], 2008. v. 7.
- SMITH, G. D.; PATEL, S. J. The role of niobium in wrought precipitation-hardened nickel-base alloys. *Proceedings of Superalloys*, v. 718, p. 625-706, 2005.
- WOLYNEC, S., 2003, *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- TANCRET F., BHADSHIA, H. K. D. H., MACKAY D. J. C. Design Of A Creep Resistant Nickel Base Superalloy For Power Plant Applications Part 1 Mechanical Properties Modeling. *Materials Science and Technology*. v. 19. pp. 283-290, 2003.
- VALLE, L. DE C. M. INFLUÊNCIA DA FASE DELTA NO COMPORTAMENTO MECÂNICO E NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA SUPERLIGA INCONEL 718. 2014. 175 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.
- WANG, L.-M. et al. Study of application of rare earth elements in advanced low alloy steels. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 451, n. 1-2, p. 534-537, 2008.
- WENG, F. et al. High-temperature oxidation behavior of Ni-based superalloys with Nb and y and the interface characteristics of oxidation scales. *Surface and Interface Analysis*, v. 47, n. 3, p. 362-370, 2015.
- XIAO-LI, L.; SHANG-MING, H.; XING-TAI, Z. Improving oxidation resistance of Ni-16Mo-7Cr-4Fe nickel-based superalloy. v. 30201, p. 1-7, 2015.
- XIE, X., ZHANG, Y., AND, Z. X., “Effect of Oxygen, Nitrogen and Magnesium on segregation”. In: *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, The Minerals, Metals & Materials Society, 1991.
- XIE, X. et al. Structure Stability Study on a Newly Developed Nickel-Base Superalloy - Allvac 718Plus. *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives (2005)*, p. 179-191, 2005. Disponível em: <http://www.tms.org/Superalloys/10.7449/2005/Superalloys_2005_179_191.pdf>.
- ZHOU, P. J. et al. Influence of Y on stress rupture property of a Ni-based superalloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 551, p. 236-240, 2012.
- ZHOU, P. J. et al. Role of yttrium in the microstructure and mechanical properties of a boron-modified nickel-based superalloy. *Scripta Materialia*, v. 57, n. 7, p. 643-646, 2007.